

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Analytická chemie



Bc. Andrea Kobrlová

VYUŽITÍ BEZMEMBRÁNOVÉ ELEKTROLYTICKÉ CELY  
PRO ELEKTROCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH  
SPECIÍ PŘECHODNÝCH KOVŮ

Application of non-membrane electrolytic cell for electrochemical  
volatile species generation of transition metals

Diplo mov á p rá ce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.

Praha 2013

---

Tato diplomová práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 13. května 2013.

## Poděkování

Chtěla bych poděkovat vedoucímu této práce RNDr. Jakubovi Hraníčkoví, Ph.D. za jeho odbornou pomoc, rady, připomínky a trpělivost. Dále bych chtěla poděkovat pracovníkům Akademie věd, jmenovitě RNDr. Stanislavu Musilovi, Ph.D. za jeho odbornou pomoc při radioexperimentech a RNDr. Tomášovi Matouškovi, Ph.D. za jeho odbornou pomoc při experimentech s ICP-MS. Také chci poděkovat své rodině a přátelům za psychickou podporu při psaní diplomové práce a celkovou podporu během studia.

---

## Abstrakt

Tato práce je věnována studiu elektrochemického generování těkavé specíe zlata a stříbra. Pro generování těkavé specíe obou prvků byly použity dvě konstrukce bezmembránové elektrolytické cely, lišící se navzájem objemem elektrodového prostoru. Detekce byla ve velké většině případů provedena pomocí atomové absorpční spektrometrie s atomizací v odporově vyhřívaném křemenném atomizátoru. Všechny experimenty probíhaly v režimu kontinuální průtokové analýzy. Předběžnými experimenty bylo potvrzeno, že je možné využít metodu AAS s křemenným atomizátorem jako vhodnou metodu k detekci těkavé specíe zlata i stříbra generované pomocí bezmembránové elektrolytické cely. Hlavní částí této práce bylo nalezení optimálních podmínek pro elektrochemické generování těkavé specíe zlata a stříbra. Optimalizovány byly parametry, jako je katodový materiál, druh elektrolytu, průtoková rychlost nosného plynu, velikost generačního proudu a průtoková rychlost elektrolytu. Pro obě bezmembránové elektrolytické cely byly za zjištěných optimálních pracovních podmínek proměřeny kalibrační závislosti pro oba analyty a také byly zjištěny základní charakteristiky měření. Pro těkavou specii zlata byl získán limit detekce  $1,61 \text{ mg dm}^{-3}$  a zjištěná opakovatelnost byla 3,93 %, pro těkavou specii stříbra byl získán limit detekce  $0,20 \text{ mg dm}^{-3}$  a zjištěná opakovatelnost byla 7,33 %. Pomocí experimentů s radioaktivním izotopem Au bylo zjištěno, že dosažená účinnost elektrochemického generování pro specii zlata je velmi nízká, cca kolem 0,2 %. Poslední série experimentů byla věnována spojení bezmembránové elektrolytické cely s detekční technikou ICP-MS. Pro tuto metodu byly rovněž zjištěny základní charakteristiky měření. Pro těkavou specii zlata byla zjištěna mez detekce  $0,041 \text{ mg dm}^{-3}$  a opakovatelnost 7,18 %. Pomocí ICP-MS bylo také posouzeno, zda dochází během elektrolýzy k tvorbě těkavé specíe zlata nebo k rozprášení pracovního roztoku. K tomuto experimentu byly využity roztoky baria a stroncia.

## Klíčová slova

Atomová absorpční spektrometrie, elektrochemické generování těkavých specíí, bezmembránová elektrolytická cely, zlato, stříbro, účinnost generování, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou, radioaktivní izotop Au

---

## Abstract

This diploma thesis is focused on the study of electrochemical generation volatile species of gold and silver. Two non-membrane electrolytic cells were constructed for electrochemical generation volatile species. These cells differ in the volume of electrode chamber. An atomic absorption spectrometry with quartz tube atomizer was used in most experiments. The equipment was performed in flow continuous mode. Experiments confirmed, that it is possible to use an atomic absorption spectrometry with quartz tube atomizer for generate volatile species of gold and silver by using two non-membrane electrolytic cells. The main part of this thesis was to find optimal conditions for the electrochemical generation of volatile species of gold and silver. These optimized parameters were: the cathode material, the type of electrolyte, the flow rate of the carrier gas, the generation current and the electrolyte flow rate. The calibration curves for both analytes were measured for both non-membrane electrolytic cells and the basic characteristics of the measurement were observed. Detection limit for electrochemical generation of gold was  $1,61 \text{ mg dm}^{-3}$  and repeatability 3,93 %, detection limit for electrochemical generation of silver was  $0,20 \text{ mg dm}^{-3}$  and repeatability 7,33 %. Thanks to the experiments with a radioactive isotope Au it was found that the generation efficiency of electrochemical generation of volatile specie of gold was very low, approximately up to 0.2%. The last series of experiments was performed in connection non-membrane electrolytic cell with a ICP-MS detection technique. The basic characteristics of measurement were also found for this method. Detection limit for electrochemical generation of gold was  $0,041 \text{ mg dm}^{-3}$  and repeatability 7,18 %. It was also assessed by using ICP-MS whether volatile gold specie or spray of working solution was produced during electrolysis. For this experiment were used Ba and Sr solutions.

## Keywords

Atomic absorption spectrometry, electrochemical generation of volatile species, non-membrane electrolytical cell, gold, silver, genration efficiency, inductively-coupled plasma mass spectrometry, radioactive izotope Au

---

## Obsah

<b>Seznam zkratek.....</b>	<b>- 9 -</b>
<b>1 Úvod.....</b>	<b>- 10 -</b>
1.1 Cíle práce .....	- 10 -
<b>2 Teoretická část.....</b>	<b>- 12 -</b>
2.1 Generování těkavých sloučenin .....	- 12 -
2.2 Možnosti generování těkavých sloučenin .....	- 12 -
2.3 Elektrolytická cela.....	- 13 -
2.3.1 Tenkovrstvá elektrolytická cela.....	- 14 -
2.3.2 Tubulární elektrolytická cela .....	- 15 -
2.3.3 Bezmembránová elektrolytická cela.....	- 15 -
2.4 Generační elektrody .....	- 16 -
2.5 Reakční mechanismus elektrochemického generování.....	- 17 -
2.6 Účinnost generování těkavých sloučenin.....	- 18 -
2.7 Experimentální uspořádání elektrochemického generování .....	- 19 -
2.8 Použité analyty .....	- 20 -
2.8.1 Zlato.....	- 20 -
2.8.2 Stříbro .....	- 21 -
2.9 Statistické zpracování dat.....	- 22 -
2.9.1 Kalibrace a citlivost .....	- 22 -
2.9.2 Mez detekce a mez stanovitelnosti .....	- 22 -
2.9.3 Opakovatelnost .....	- 23 -
<b>3 Experimentální část.....</b>	<b>- 24 -</b>
3.1 Použité přístroje a zařízení.....	- 24 -
3.2 Použité chemikálie .....	- 25 -
3.3 Elektrolytická cela.....	- 26 -

---

3.4 Použité elektrody.....	- 27 -
3.5 Experimentální uspořádání .....	- 28 -
3.6 Postup prací.....	- 29 -
<b>4 Výsledky a diskuze.....</b>	<b>- 32 -</b>
4.1 Elektrochemické generování těkavých specií zlata .....	- 32 -
4.1.1 Výběr vhodného materiálu katody .....	- 33 -
4.1.2 Výběr vhodného elektrolytu.....	- 33 -
4.1.2.1 Vliv vybraných kyselin jako elektrolytu.....	- 33 -
4.1.2.2 Vliv vybraných solí jako elektrolytu .....	- 35 -
4.1.2.3 Vliv použití elektrolytů různého složení.....	- 36 -
4.1.3 Optimalizace generačního proudu .....	- 37 -
a) cela M.....	- 38 -
b) cela V .....	- 39 -
4.1.4 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu .....	- 40 -
4.1.4.1 Průtoková rychlost nosného plynu před celou.....	- 40 -
4.1.4.2 Další experimenty .....	- 41 -
4.1.5 Souhrn optimálních podmínek generování těkavé specíe zlata.....	- 42 -
4.1.6 Kalibrační závislost .....	- 43 -
4.1.7 Shrnutí základních charakteristik .....	- 45 -
4.1.8 Experimenty s katodou z platínového plíšku.....	- 46 -
4.1.8.1 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu .....	- 46 -
4.1.8.2 Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytu a zároveň velikosti generačního proudu .....	- 48 -
4.1.8.3 Shrnutí zjištěných optimálních podmínek .....	- 50 -
4.1.8.4 Kalibrační závislost .....	- 50 -
4.1.8.5 Základní charakteristiky měření .....	- 51 -

---

4.1.9 Experimenty s radioaktivním izotopem Au.....	- 52 -
4.1.10 Elektrochemické generování s detekcí ICP-MS.....	- 54 -
4.1.10.1 Kalibrační závislost .....	- 55 -
4.1.10.2 Základní charakteristiky elektrochemického generování s detekcí ICP-MS.....	- 56 -
4.1.10.3 Posouzení elektrochemického generování.....	- 57 -
4.2 Elektrochemické generování těkavé specíe stříbra .....	- 59 -
4.2.1 Volba elektrolytu .....	- 59 -
4.2.1.1 Použití elektrolytů různého složení .....	- 60 -
4.2.2 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu .....	- 61 -
a)  cela M.....	- 62 -
b)  cela V .....	- 63 -
4.2.3 Optimalizace generačního proudu .....	- 63 -
a)  cela M.....	- 64 -
b)  cela V .....	- 65 -
4.2.4 Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytů .....	- 66 -
a)  cela M.....	- 66 -
b)  cela V .....	- 67 -
4.2.5 Shrnutí optimálních podmínek měření .....	- 68 -
4.2.6 Proměření kalibrační závislosti .....	- 68 -
4.2.7 Shrnutí základních charakteristik .....	- 69 -
<b>Závěr.....</b>	<b>- 71 -</b>
<b>Seznam literatury.....</b>	<b>- 73 -</b>



---

## Seznam zkratek

$A_p$	průměrná absorbance
AAS	atomová absorpční spektrometrie (atomic absorption spectrometry)
$c_{Au}$	koncentrace roztoku zlata [ $mg\ dm^{-3}$ ]
$c_{Ag}$	koncentrace roztoku stříbra [ $mg\ dm^{-3}$ ]
$c_{el.}$	koncentrace elektrolytu [ $mol\ dm^{-3}$ ]
F-AAS	plamenná atomová absorpční spektrometrie (flame-atomic absorption spectrometry)
I	elektrický proud [A]
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (inductively coupled plasma-mass spectrometry)
$k_n$	tabelovaný koeficient
LOD	mez detekce [ $mg\ dm^{-3}$ ]
LOQ	mez stanovitelnosti [ $mg\ dm^{-3}$ ]
O	opakovatelnost [%]
QT-AAS	atomová absorpční spektrometrie s křemenným atomizátorem (quartz tube-atomic absorption spectrometry)
R	rozpětí
s	směrodatná odchylka
$v_{ArI}$	průtoková rychlost nosného plynu přiváděného před elektrolytickou celu
$v_{ArII}$	průtoková rychlost nosného plynu přiváděného za elektrolytickou celu
$v_{el}$	průtoková rychlost elektrolytů [ $cm^3\ min^{-1}$ ]
$\epsilon_{HG}$	celková účinnost generování
$\epsilon_r$	účinnost uvolnění těkavé specíe
$\epsilon_t$	účinnost transportu těkavé specíe
$\epsilon_{kon}$	účinnost konverze analytu na těkavou specii
$\epsilon_p$	účinnost převodu analytu z kapalně do plynné fáze

# 1 Úvod

Tato diplomová práce je věnována elektrochemickému generování těkavých specií zlata a stříbra s využitím bezmembránové elektrolytické cely a navazuje na řadu experimentů z oblasti dané problematiky, provedených již dříve, které nejsou zahrnuty v této práci. Zmíněná metoda je alternativní metodou k chemickému generování těkavých specií, při které nedochází k redukci analytu pomocí chemického redukčního činidla, nýbrž průchodem elektrického proudu v prostředí velmi čistých minerálních kyselin, což může přinést řadu výhod. Metoda elektrochemického generování se využívá jako jeden ze způsobů zavádění vzorku do atomových spektrálních metod. V této práci byly použity dvě bezmembránové elektrolytické cely a jako detekční technika byla využita atomová absorpční spektrometrie s elektricky vyhřívaným křemenným atomizátorem. Použití bezmembránové elektrolytické cely místo klasické membránové přináší řadu nesporných výhod, které jsou uvedeny dále v teoretické části této diplomové práce. Na tomto místě je též vhodné vyzdvihnout, že použití bezmembránové elektrolytické cely stejné konstrukce, která je použita v této práci, není možné použít pro generování těkavých hydridů klasických hydridotvorných prvků. V tomto případě vznikající plynné produkty z anodové části, zejména plynný chlor, výrazně interferují a znemožňují tak detekci hydridotvorných prvků v metodě AAS.

## 1.1 Cíle práce

Cílem předkládané diplomové práce bylo zjistit, zda je možné generovat těkavé specie zlata a stříbra pomocí dvou nově zkonstruovaných bezmembránových elektrolytických cel a následně stanovit oba analyty pomocí atomové absorpční spektrometrie s křemenným atomizátorem. Hlavním cílem práce nebylo vypracování metody stanovení zlata (stříbra), které by bylo svými charakteristikami srovnatelné s dnes běžně využívanými jinými spektrálními metodami. Hlavním cílem práce bylo prozkoumat dosud neprobádanou oblast možností elektrochemického generování těkavých sloučeniny pro potřeby atomových spektrálních metod. Vzhledem k pozitivnímu výsledku detekce těkavé specie zlata (stříbra) bylo dalším cílem optimalizovat dílčí pracovní parametry, které významným způsobem ovlivňují hodnotu citlivosti stanovení. Dalším cílem práce bylo nalezení základních charakteristik

---

elektrochemického generování těkavé specíe zlata a stříbra pro obě bezmembránové elektrolytické cely.

Dalším cílem bylo provedení studie účinnosti generování těkavé specíe zlata pomocí experimentů s radioaktivním izotopem zlata  $^{198}\text{Au}$  ( $^{199}\text{Au}$ ). Tímto způsobem bylo možné kromě celkové účinnosti zjistit i případné ztráty analytu v různých úsecích aparatury, včetně celkové distribuce analytu v aparatuře.

Posledním cílem bylo testování spojení elektrochemického generování těkavé specíe zlata s detekční technikou ICP-MS a určení základních charakteristik měření.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Generování těkavých sloučenin

Metoda generování těkavých sloučenin je známa více než 150 let<sup>1</sup>. Neomezuje se pouze na tvorbu těkavých hydridů, mezi které se řadí kovalentní hydridy arsenu, antimonu, bismutu, selenu, cínu a olova<sup>2</sup>, patří sem i technika studených par rtuť<sup>3</sup>, technika studených par kadmia<sup>4</sup> a generování těkavých sloučenin (specií) zlata, stříbra, mědi<sup>5</sup> a dalších prvků. Je možné generovat i sloučeniny typu alkylderivátů, karbonylů či těkavých chelátů<sup>2</sup>.

V současné době je metoda generování těkavých sloučenin jednou ze zaváděcích technik vzorku v atomové absorpční spektrometrii. Použití této metody má jisté výhody. Za prvé je analyt oddělen od matrice vzorku, čímž se sníží možné interference, a za druhé lze použít prekoncentraci analytu v plynné fázi. Detekce vzniklé těkavé sloučeniny nemusí být pouze pomocí AAS, ale mohou být použity i jiné metody atomové spektrometrie.

Generovat těkavou sloučeninu je možné trojím způsobem: působením redukčního činidla na vzorek, pak se jedná o chemické generování, působením elektrického proudu, což je elektrochemické generování, nebo působením UV záření, což je označováno jako fotochemické generování.

### 2.2 Možnosti generování těkavých sloučenin

Jak bylo uvedeno výše, těkavou sloučeninu je možné získat následujícími metodami: chemických, elektrochemickým nebo fotochemickým generováním.

Chemické generování těkavých sloučenin využívá reakce redukčního činidla, nejčastěji  $\text{NaBH}_4$ , s analytem v prostředí minerální kyseliny  $\text{HCl}$ . Redukční činidlo se v kyselém prostředí rozkládá a vzniká nascentní vodík, která následně reaguje s analytem za vzniku příslušného hydridu<sup>2</sup>. Použití tohoto redukčního činidla má řadu nevýhod<sup>6</sup>. Je drahé, nestabilní, a proto musí být připravováno denně čerstvé nebo musí být stabilizováno v prostředí alkalického hydroxidu. Také může být zdrojem kontaminací.

Elektrochemické generování těkavých sloučenin je alternativní metodou

k chemickému generování. V této metodě dochází k redukci analytu pomocí elektrického proudu v prostředí velmi čistých minerálních kyselin<sup>7</sup>. Nespornou výhodou elektrochemického generování je, že odpadá používání drahého a nestabilního redukčního činidla a dále, že účinnost generování nezávisí na oxidačním stavu analytu.

Fotochemické generování je alternativní technika k oběma výše uvedeným generováním. Redukce analytu je zde způsobena UV zářením v prostředí nízkomolekulární organické kyseliny. Působením UV záření na kyselinu vznikají radikály, které napomáhají redukci analytu za vzniku příslušné těkavé specíe<sup>8,9</sup>.

Detekovat vzniklou těkavou sloučeninu je u elektrochemického generování, stejně jako u chemického generování, možné různými spektrometrickými technikami. Lze použít atomovou absorpční spektrometrii s křemenným atomizátorem<sup>10,11</sup>, atomovou absorpční spektrometrii s elektrotermickým atomizátorem<sup>12,13</sup>, atomovou fluorescenční spektrometrii<sup>14,15</sup>, atomovou emisní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem<sup>16</sup>, atomovou spektrometrii s mikrovlně vázaným plazmatem<sup>17,18</sup> i hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem<sup>19</sup>.

## **2.3 Elektrolytická cela**

Při elektrochemickém generování vzniká těkáva sloučenina v elektrolytické (někdy též nazývané elektrochemické) cele. Ta se skládá z katodového a anodového prostoru<sup>20</sup>, které jsou od sebe odděleny separujícím prvkem. Separující prvek zabraňuje promíchání elektrolytů a průchodu anodických produktů ke katodě, ale umožňuje průchod elektrického proudu<sup>7</sup>. Jako separující prvek může být použita iontově výměnná membrána z Nafionu<sup>6,10,12,14,18</sup>, keramická porézní trubice<sup>11,21</sup> nebo skleněná frit<sup>22</sup>. Popsány byly i elektrolytické cely, které neobsahují separující prvek<sup>23</sup>. Elektrolytická cela je navržena jako průtokové zařízení, pouze Arbab-Zavar ji ve svých pracích používá v dávkovém uspořádání<sup>22</sup>.

V současné době je snaha o zmenšování elektrodových prostor. Zmenší se tak mrtvý objem cely, tzn. objem katodového prostoru zmenšený o objem použité vložené elektrody, a spotřeba chemikálií<sup>24</sup>. Pokud má elektrolytická cela minimální mrtvý objem, sníží se disperze analytu, a pak může být tato elektrolytická cela použita jako derivatizační technika<sup>23</sup>.

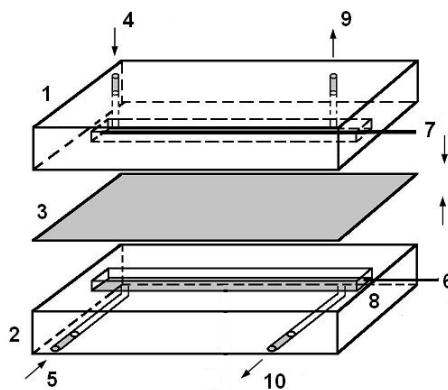
Elektrolytické cely existují v několika provedeních, které se liší v uspořádání

katodového a anodového prostoru a relativním průtoku katolytu vzhledem ke katodě. Je tak možné rozlišit tenkovrstvou elektrolytickou celu (neboli dvoudimenzionální) a tubulární elektrolytickou celu (neboli třidimenzionální). Speciálním případem je pak bezmembránová elektrolytická cela.

### 2.3.1 Tenkovrstvá elektrolytická cela

Tenkovrstvá elektrolytická cela uvedená na Obr. 2.1 je nejčastěji využívaná pro elektrochemické generování těkavých sloučenin, zejména hydridů. Skládá se ze dvou částí, katodového a anodového prostoru, které mohou být zhoto vené z různých materiálů (plexisklo, teflon). Anolyt a katolyt protékají paralelně, obvykle shodnou průtokovou rychlostí. Obě části odděluje iontově výměnná membrána. Tento systém je pak pomocí svorek a šroubů upevněn do tvaru připomínající sandwich<sup>20</sup>.

Zvláštním typem tenkovrstvé elektrolytické cely je kombinovaná elektrolytická cela. Skládá se z generátoru těkavých specií a separátoru plynné a kapalné fáze, který je vyroben z teflonu<sup>24</sup>. Nespornou výhodou tohoto uspořádání pak je omezení transportních ztrát.



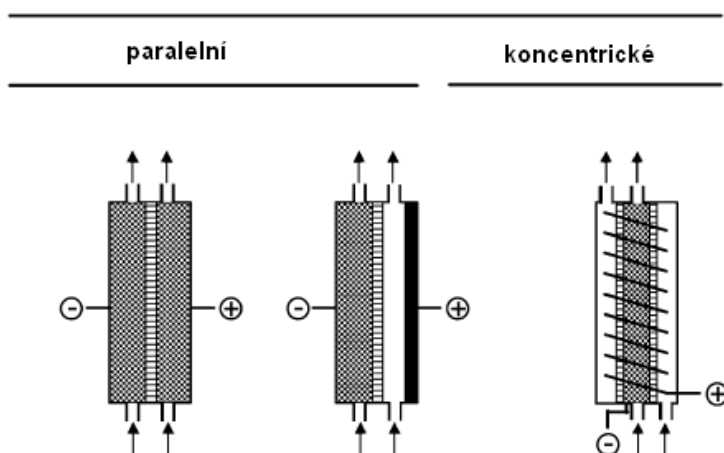
Obr. 2.1 Tenkovrstvá elektrolytická cela (upraveno podle<sup>25</sup>)

*1 – katodový prostor, 2 – anodový prostor, 3 – nafionová membrána, 4 – přívod katolytu, 5 – přívod anolytu, 6 – měděný kontakt, 7 – katoda, 8 – anoda, 9 – odvod do separátoru, 10 – odvod do odpadu*

### 2.3.2 Tubulární elektrolytická cely

Tubulární elektrolytická cely může mít uspořádání koncentrické nebo paralelní. U koncentrického uspořádání je katoda umístěna uprostřed elektrolytické cely a od anody, která ji obklopuje, je oddělena separujícím prvkem. U paralelního uspořádání existuje více modifikací<sup>20</sup>. Na rozdíl od koncentrického již neobsahuje separující prvek.

V porovnání s tenkovrstvou elektrolytickou celou má tento konstrukční typ výhodu v tom, že je zde zajištěn velký katodový povrch a zároveň je tu umožněn průběh elektrodové reakce rovnoměrně ze všech stran katody. Příklady možných tubulárních elektrolytických cel jsou na Obr. 2.2.



Obr. 2.2 Možnosti uspořádání tubulárních elektrolytických cel (upraveno podle<sup>20</sup>)

### 2.3.3 Bezmembránová elektrolytická cely

Dalším typem jsou elektrolytické cely bez separujícího prvku. Tyto cely mohou být vyrobeny z jednoho nebo více kusů plexiskla či teflonu.

Velkou výhodou tohoto typu elektrolytické cely je, že neobsahuje separující prvek v podobě iontově výměnné membrány. Z hlediska životnosti celé elektrolytické cely je právě přítomnost iontově výměnné membrány limitujícím prvkem. Životnost iontově výměnné membrány se výrazně snižuje, pokud se používají kyseliny o vyšších koncentracích anebo pokud elektrochemické generování probíhá za vysokých proudů. Tím, že je iontově výměnná membrána vynechána, je možné provádět více experimentů s vyššími generačními proudy a je možné provádět experimenty i s koncentrovanějšími roztoky kyselin, včetně použití kyseliny dusičné, kterou nelze u iontově výměnné membrány použít. Při používání bezmembránové elektrolytické cely se tak sníží

finanční náklady, neboť je odstraněna možnost opakované výměnné relativně drahé iontové výměnné membrány.

Jako příklad bezmembránové elektrolytické cely vyrobené z jednoho kusu plexiskla lze uvést cely, které mají katodový i anodový prostor spojený do tvaru písmena V. Elektrolyt je tu společný pro oba elektrodové prostory. Výhodné je toto uspořádání v tom, že je možné výrazně přiblížit konce elektrod k sobě a zmenšit tak vkládané napětí<sup>23</sup>. U elektrolytických cel tohoto typu jsou plynné produkty odváděny odděleně. Odvod plyných a kapalných produktů z anodového prostoru je řízen pomocí peristaltického čerpadla, v jehož důsledku je hladina elektrolytu v obou prostorech udržována na konstantní úrovni. V důsledku toho pak plynné produkty z katodového prostoru proudí do atomizátoru/detektoru.

Dalším typem bezmembránové elektrolytické cely vyrobené z jediného kusu plexiskla je cela, která má elektrodové prostory uspořádány do tvaru U. Anodový a katodový prostor má svůj vlastní přívod a odvod elektrolytu a odpadu a jsou propojeny kolmým kanálkem. Výhoda této cely spočívá v tom, že se rychleji vymývá analyt po předešlém měření<sup>23</sup>.

V této práci jsou použity dvě bezmembránové elektrolytické cely o různých rozměrech a vyrobených ze dvou kusů z různých materiálů – teflonu, ve kterém je zhotoven pracovní kanálek, a plexiskla, který slouží jako krycí blok. Elektrody jsou v pracovním kanálku umístěny rovnoběžně. Elektrolyt je do pracovního kanálku přiváděn ze dvou míst, aby byla zvýšena vodivost v elektrolytické cele. Plynná fáze a nezreagovaný elektrolyt jsou transportovány jediným výstupem do separátoru fází. I v tomto případě spočívá výhoda cely v rychlejší vymývání analytu po předešlém měření. Návrh použité bezmembránové cely je zobrazen na Obr. 3.1.

## **2.4 Generální elektrody**

Elektrody mohou mít různé tvary a mohou být zhotoveny z různých materiálů. Tyto vlastnosti jsou voleny dle konstrukce elektrolytické cely a druhu analytu, který má být stanoven.

U tenkovrstvé elektrolytické cely lze použít elektrody ve formě drátu<sup>3,10,12,13,18,22,25,26</sup>, vlákna<sup>15</sup>, granulí<sup>25</sup>, fólie či desek<sup>3,17,27</sup>. V tubulární elektrolytické cele může katolyt protékat elektrodou, kterou tvoří na mnoha místech provrtána trubička<sup>14</sup>, porézní elektrodou<sup>16</sup> nebo skrz granule či piliny<sup>28</sup>.



Výběr materiálu katody není snadný. Od materiálu katody se očekává, že bude netečný vůči chemickým reakcím probíhajícím na jejím povrchu, které by mohly významným způsobem ovlivňovat fyzikální vlastnosti elektrody, bude mít velký povrch a generování těkavých specií na jejím povrchu bude probíhat s co nejvyšší účinností<sup>7</sup>. Účinnost generování souvisí s přepětím vodíku na dané elektrodě. Platí, že při použití katodového materiálu s vysokým přepětím vodíku je účinnost generování vysoká (to platí především pro tvorbu hydridů pro hydridotvorné prvky). Experimenty ukazují, že přepětí vodíku pro katodové materiály roste v pořadí  $Pt < Au < Ag < \text{skelný uhlík} < Cd < Hg-Ag < Pb$ <sup>6</sup>. Nejčastěji používaným katodovým materiálem je platina<sup>3,12,29</sup>, která je vhodná pro generování As, Sb a Se z nižšího oxidačního stavu. Dále se používá olovo<sup>12,13,21,25</sup>, pyrolytický grafit<sup>12</sup>, retikulární skelný uhlík<sup>11,21,30</sup>, skelný uhlík<sup>10,18,27,29</sup> a slitina olova s cínem<sup>10,26</sup>.

Výběr anody je podstatně jednodušší. Používá se platina, jelikož je odolná vůči silnému oxidačnímu prostředí kyslíku či chlóru, které vzniká elektrolyzou anolytu<sup>31</sup>.

## **2.5 Reakční mechanismus elektrochemického generování**

Mechanismus elektrochemického generování těkavých hydridů je dostatečně objasněn a lze jej souhrnně popsat pomocí čtyř po sobě jdoucích kroků<sup>20</sup>, které probíhají na povrchu katody.

Prvním krokem je transport analytu k povrchu katody, který je zajištěn roztokem katolytu.

Druhým krokem je redukce analytu na elementární stav a jeho depozice na povrch katody. Tento krok je spojen se vznikem slabé vazby mezi analytem a povrchem katody. Také zde dochází k přenosu náboje<sup>7</sup>, což závisí na velikosti povrchu katody a na velikosti záporného potenciálu na katodě.

Třetím krokem je vlastní tvorba těkavé sloučeniny. U elektrochemického generování jsou v závislosti na použití katodového materiálu, respektive na přepětí vodíku použitého katodového materiálu, možné dva mechanismy, kterými může vzniknout těkavá sloučenina, elektrochemický a elektrokatalytický<sup>20</sup>.

Elektrokatalytický mechanismus se uplatňuje u katodového materiálu s nízkým přepětím vodíku jakým je například platina, zlato nebo stříbro. Zde se předpokládá reakce nascentního vodíku s hydridotvorným prvkem, oba jsou naadsorbovány na povrch katody.

Elektrochemický mechanismus probíhá na povrchu katody s vysokým přepětím vodíku. U tohoto mechanismu se předpokládá reakce zredukovaného analytu s  $\text{H}_3\text{O}^+$  ionty za vzniku příslušného hydridotvorného prvku. Reakce má řadu meziproductů, které jsou naadsorbovány na povrch katody<sup>6</sup>.

Posledním krokem je uvolnění vzniklého hydridu do roztoku. Uvolnění těkavé sloučeniny napomáhá nosný plyn, který proudí elektrolytickou celou.

Pro přechodné prvky a ušlechtilé kovy je představa o mechanismu složitější. U chemického generování těkavých specií se předpokládá, že mechanismus je víceukrokový proces, při kterém dochází ke vzniku nestabilního hydrido-kovového komplexu. Tyto komplexy se mohou uvolňovat do plynné fáze nebo se mohou rozpadat na konečné produkty<sup>32</sup>. O mechanismu elektrochemického generování těkavých specií přechodných a ušlechtilých kovů nebyly zatím publikovány žádné práce.

## 2.6 Účinnost generování těkavých sloučenin

Celkovou účinnost generování  $\varepsilon_{HG}$  je možné vyjádřit pomocí součinu dílčích účinností pro jednotlivé kroky generování, tedy

$$\varepsilon_{HG} = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_t \quad (2.1)$$

kdy  $\varepsilon_r$  je účinnost uvolnění těkavé specie a  $\varepsilon_t$  vyjadřuje účinnost transportu těkavé specie do detektoru. Účinnost uvolnění je možné ještě více rozvést jako součin účinnosti konverze analytu na těkavou specii  $\varepsilon_{kon}$  a účinnosti převodu analytu z kapalně do plynné fáze  $\varepsilon_p$ . Pak lze pro výpočet celkové účinnosti použít vztahu

$$\varepsilon_{HG} = \varepsilon_{kon} \cdot \varepsilon_p \cdot \varepsilon_t \quad (2.2)$$

Jestliže metoda generování zahrnuje i kolekci těkavé specie, je nutné ji rovněž připočítat<sup>5</sup>. Účinnost konverze je označována také jako účinnost generování a může být zjištěna čtyřmi způsoby.

První možností je proměřit množství analytu v odpadu po elektrochemickém generování<sup>31</sup>. Hodnota koncentrace analytu v odpadu může být zjištěna pomocí chemického generování, u kterého se předpokládá 100% účinnost generování. Bohužel v této variantě zjištění účinnosti nejsou započítané ztráty způsobené absorpcí analytu na stěnách aparatury<sup>7</sup>.

V druhém případě lze účinnost generování zjistit spojením techniky

elektrochemického generování s *in situ* zachytem těkavé specie v grafitovém atomizátoru s následnou atomizací a detekcí pomocí atomového absorpčního spektrometru<sup>25</sup>. V tomto případě se porovnává signál analytu, který byl zachycen, se signálem identického množství analytu, který byl dávkován bezprostředně do kyvety. Tímto způsobem je možné určit celkovou účinnost generování, neboť účinnost kolekce pro většinu hydridotvorných prvků se blíží 100 % (cit. 5) a také jsou zde zahrnuty transportní ztráty

Třetí způsob, kterým je možné vyjádřit relativní účinnost generování, je dát do poměru směrnice elektrochemického a chemického generování těkavé specie, která byla generována za stejných experimentálních podmínek<sup>31</sup>.

Poslední možností, jak zjistit účinnost generování, je použití roztoku analytu, který je obohacen příslušným radioizotopem<sup>33,34</sup>. Pro zjištění účinnosti se porovnává aktivita vygenerované těkavé specie, která byla zachycena na aktivním uhlí (trubička s aktivním uhlím se zařadí hned za elektrolytickou cely), s aktivitou roztoku, ze kterého byla těkavé specie generována. Výhodou této metody je, že takto lze vysledovat i ztráty analytu v jednotlivých krocích elektrochemického generování. Nevýhodou je, že pouze některé výzkumné laboratoře mohou připravovat radioizotopy a komerční radioizotopy jsou velmi drahé a často nedostupné.

Část této práce se zabývá zjištěním účinnosti elektrochemického generování těkavé specie zlata pomocí bezmembránové elektrolytické cely. Účinnost byla zjištěna pomocí radioizotopu <sup>198</sup>Au. Hodnota dosažené účinnosti je uvedena v kap. 4.

## **2.7 Experimentální uspořádání elektrochemického generování**

Generování těkavých specií může být uskutečněno v různých experimentálních uspořádáních. Používá se technika přímého přenosu, kdy je těkavá specie ihned po uvolnění transportována z elektrolytické cely do atomizátoru, nebo kolekční technika, kdy je uvolněná těkavá specie zachytávána v určité části aparatury (např. ve vymrazovací pasti) a přenos těkavé specie je proveden až s časovým odstupem. V technice přímého přenosu může být generování těkavých specií prováděno v dávkovém (batch) nebo průtokovém uspořádání.

V dávkovém uspořádání probíhá generování těkavé specie diskontinuálním procesem. Dávkový generátor plní dvojí funkci, a to reaktoru a separátoru plynné a

kapalné fáze. Nevýhodou tohoto uspořádání je, že po každé analýze musí být nejdříve odstraněna zreagovaná směs a generátor musí být propláchnut, než je použit k nové analýze<sup>35</sup>. V elektrochemickém generování používá toto uspořádání pouze Arbab-Zavar<sup>22</sup>, jak již bylo uvedeno výše.

Častěji se používá průtokové uspořádání, které je možné dále rozdělit na kontinuální (CF) a flow injection (FI). Rozdíl těchto metod je ve způsobu dávkování vzorku. Aparatura pro elektrochemické generování v kontinuálním režimu se skládá z elektrolytické průtokové cely, z peristaltické pumpy, která zajišťuje průtokový systém, ze separátoru kapalné a plynné fáze, ze zdroje konstantního proudu, ze zásobníku nosného plynu a ze spojovacího materiálu.

## **2.8 Použité analyty**

Analyty, které byly v této práci použity, byly zlato a stříbro připravené ve vodných roztocích. Poslední výzkumy ukazují, že tyto dva kovy neposkytují těkavý hydrid, jak by se dalo předpokládat, ale při generování se tvoří nanočástice<sup>36,37</sup>.

### **2.8.1 Zlato**

Zlato je ušlechtilý kov s atomovým číslem 79. Těkavá specie zlata se generuje především pomocí chemického generování<sup>36,38,39,40</sup>, elektrochemické generování těkavé specie zlata, především mechanismus reakce, zatím nebylo dostatečně prozkoumáno.

Arslan a kol. ve své práci<sup>36</sup> uvádí, že s přidavkem DDTC a za použití aparatury pracující v průtokovém injekčním režimu s atomizací v multiatomizátoru a detekcí AAS dosáhl detekčního limitu  $17 \text{ ng ml}^{-1}$ . Dále vyzkoušel in situ záchyt v grafitové kyvetě a získal detekční limit  $3 \text{ ng ml}^{-1}$ .

Du a Xu ve své práci<sup>38</sup> jako první využívá DDTC (diethyldithiokarbamát) pro zvýšení citlivosti analýzy. Použitím chemického generování v injekčním průtokovém uspořádání a detekcí pomocí AAS dosáhl detekčního limitu  $24 \text{ ng ml}^{-1}$ .

Zhang a kol. studoval vliv iontové kapaliny na chemické generování těkavé specie zlata<sup>39</sup>. Při spojení průtokového injekčního chemického generování s AFS dosáhl detekčního limitu  $1,9 \text{ ng ml}^{-1}$ .

Li ve své práci uvádí<sup>40</sup>, že získal s přidavkem DDTC a detekcí nedisperzivní

AFS limit detekce  $0,23 \text{ ng ml}^{-1}$ .

Samořejmě je možné zlato stanovit i bez využití generování těkavých sloučenin. Častá bývá detekce pomocí F-AAS, například v práci Pu<sup>41</sup> bylo touto metodou dosaženo detekčního limitu  $10 \text{ ng ml}^{-1}$ . Výrazně nižšího limitu detekce dosáhl Hassan a spol.<sup>42</sup>, který použil AAS s atomizací v křemenném atomizátoru. Hodnoty dosažených detekčních limitů pro kapalně vzorky a pro pevné vzorky byly  $0,007 \text{ ng ml}^{-1}$  a  $0,9 \text{ ng g}^{-1}$ .

## 2.8.2 Stříbro

Stříbro je ušlechtilý kov s atomovým číslem 47. V odborné literatuře jsou popsány práce, které se zabývaly chemickým generováním těkavé specíe stříbra<sup>37,43,44,45</sup>. Elektrochemické generování nebylo dostatečně prozkoumáno.

V práci Musila a kol.<sup>37</sup> jsou použity látky Triton X – 100 a Antifoam B, které snižují smáčivost těkavé specíe stříbra a usnadňují tak její převod do plynné fáze, a dále je využit modifikátor Pd. Za těchto podmínek získal detekční limit  $1,4 \text{ ng ml}^{-1}$ . Rovněž se zabývali účinností chemického generování pomocí radioizotopu <sup>111</sup>Ag. Zjistili, že pouze 8 % těkavé specíe přichází do atomizátoru. V další jeho práci<sup>44</sup> upravil aparaturu za účelem snížení transportních ztrát. Výsledkem bylo zvýšení celkové účinnosti až na 32,5 % a snížení limitu detekce na  $1 \text{ ng ml}^{-1}$ .

Matoušek a kol. ve své práci<sup>43</sup> popisuje použití kontinuálního chemického generování těkavé specíe stříbra s atomizací v difúzním plameni nebo multiatomizátoru a detekcí pomocí AAS. Při využití atomizace v difúzním plameni dosáhl detekčního limitu  $0,33 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$ , při využití multiatomizátoru dosáhl detekčního limitu  $0,015 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$ .

Matusiewicz a kol.<sup>45</sup> ve své práci použil pro detekci těkavých specií stříbra F-AAS se zabudovanou atomovou pastí, díky které dosáhl lepšího detekčního limitu v porovnání s konvenční F-AAS. Hodnota jím dosaženého limitu detekce byla  $0,7 \text{ ng ml}^{-1}$ .

Mnohem více jsou v odborné literatuře popsány práce, ve kterých se nevyužívá generování těkavé specíe. Hojně jsou publikovány práce, ve kterých se stříbrné ionty stanovují pomocí F-AAS. Příkladem může být práce Yuan a kol.<sup>46</sup>, ve které dosáhl detekčního limitu  $0,28 \text{ ng ml}^{-1}$  po předchozí prekoncentraci vzorku pomocí iontové

kapaliny. Podobný limit detekce ( $0,22 \text{ ng ml}^{-1}$ ) publikoval ve svém článku Araújo s kol.<sup>47</sup>. Zde byl vzorek před vlastní analýzou prekoncentrován pomocí biosorbentu.

## 2.9 Statistické zpracování dat

V této práci byly v každém experimentu provedeny tři měření. Ze třech získaných hodnot signálu byl výsledek vyjádřen jako medián. Z rozpětí naměřených hodnot byla získána směrodatná odchylka, jejíž velikost je v grafech znázorněna chybovými úsečkami. Pro výpočet směrodatné odchylky byl použit vztah:

$$s = k_n \cdot R, \quad (2.3)$$

kde  $k_n$  je tabelovaný koeficient (pro tři hodnoty je roven 0,5908) a  $R$  je rozpětí, tedy rozdíl mezi nejvyšší a nejnižší absorbancí.

### 2.9.1 Kalibrace a citlivost

Při kalibraci je hledán vzájemný vztah mezi měřitelnou veličinou, tedy signálem, a veličinou popisující stav systému, např. koncentrací<sup>48</sup>. Během experimentu je pro  $n$  vzorků o známých hodnotách zvyšující se koncentrace změřen odpovídající signál. Ze získaných dat je vytvořen kalibrační graf a proložen funkcí lineární regrese. Rovnice lineární regrese je udána ve tvaru:

$$y = kx + q, \quad (2.4)$$

kde za  $y$  se dosadí hodnota signálu, za  $x$  se dosadí hodnota koncentrace. Koeficienty  $k$  a  $q$  jsou parametry přímky a určují se pomocí metody nejmenších čtverců.

Koeficient  $k$  je taky označován jako směrnice kalibrační přímky. Její hodnota číselně udává citlivost dané metody. Platí, že čím je vyšší citlivost, tím výraznější je změna signálu změni-li se obsah analytu. Jestliže není kalibrační závislost lineární, citlivost se mění s množstvím analytu. Citlivost lze také vyjádřit tím, jaké nejmenší množství analytu je možné dokázat nebo stanovit.

### 2.9.2 Mez detekce a mez stanovitelnosti

Mez detekce (LOD) je nejmenší množství analytu ve vzorku, které je možné detekovat. Lze ji vyjádřit jako koncentraci analytu, která je ještě odlišitelná od šumu<sup>49</sup>. Pro výpočet meze detekce byl využit vztah:

$$LOD = \frac{3 \cdot s}{k}, \quad (2.5)$$

kde  $s$  je směrodatná odchylka a  $k$  je směrnice kalibrační křivky. Hodnota LOD byla vyjádřena v jednotkách  $\text{mg dm}^{-3}$ . Směrodatná odchylka byla získána pro deset za sebou následujících měření slepého pokusu a vypočítána dle vztahu (2.3), kde hodnota  $k_n$  pro deset měření je 0,3249.

Mezi stanovitelnosti (LOQ) je označováno nejmenší množství analytu ve vzorku, které je možné stanovit s akceptovatelnou přesností a opakovatelností<sup>49</sup>. Hodnota meze stanovitelnosti vypočítána ze vztahu:

$$LOQ = \frac{10 \cdot s}{k}, \quad (2.6)$$

kde  $s$  je směrodatná odchylka získaná z deseti po sobě následujících měření slepého vzorku a  $k$  je směrnice kalibrační křivky. Hodnota LOQ byla vyjádřena v jednotkách  $\text{mg dm}^{-3}$ .

### 2.9.3 Opakovatelnost

Vyjadřuje těsnost shody mezi výsledky nezávislých měření téhož analytu. Měření jsou provedena stejným člověkem, stejnou metodou, na stejném přístroji, za stejných podmínek měření v krátkém časovém intervalu<sup>49</sup>. Pro zjištění hodnoty opakovatelnosti byl použit vztah:

$$O = \frac{s}{A_p} \cdot 100, \quad (2.7)$$

kde  $O$  je opakovatelnost,  $s$  je směrodatná odchylka a  $A_p$  je průměrná hodnota absorpčního signálu. Opakovatelnost byla vyjádřena v %. Směrodatná odchylka byla získána z deseti po sobě jdoucích měření a vypočtena dle vztahu 2.3 ( $k_n = 0,3249$ ). Měření byla provedena za zjištěných optimálních podmínek. Pro experimenty byl použit roztok analytu o zvolené koncentraci.

## 3 Experimentální část

### 3.1 Použité přístroje a zařízení

- atomový absorpční spektrometr PyeUnicam 939 (Unicam, Velká Británie)
- Agilent 7700 Series ICP-MS (Agilent, USA)
- Au výbojka s dutou katodou (Variant Techtron, Rakousko), vlnová délka pro stanovení zlata  $\lambda_{Au} = 242,9 \text{ nm}$ , napájecí proud výbojky byl nastaven na 8 mA, šířka spektrálního intervalu 0,5 nm
- Ag výbojka s dutou katodou (Photron, Austrálie), vlnová délka pro stanovení stříbra  $\lambda_{Ag} = 328,1 \text{ nm}$ , napájecí proud výbojky byl nastaven na 8 mA, šířka spektrálního intervalu 0,5 nm
- křemenný atomizátor ve tvaru „T“ (délka atomizačního ramene 170 mm, vnitřní průměr trubice 12 mm, uprostřed zúžená část délky 60 mm o vnitřním průměru 5 mm, délka přívodního ramene 100 mm a vnitřní průměr 5 mm) vyhřívaný na teplotu 950 °C v odporově vyhřívaném bloku (RMI, ČR)
- dvě programovatelné osmikanálkové peristaltické pumpy MasterFlex<sup>®</sup> L/S (Cole-Parmer, USA)
- průtokoměry (mass flow controller) pro nastavení průtoku nosného plynu (Cole-Parmer, USA), rozsah 0 – 100 a 0 – 250 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>
- laboratorní lineární zdroj LPS 303, maximální nastavitelný proud 3,0 A, maximální napětí 30,0 V (American Reliance, USA)
- separátor fází s nuceným odtahem, vlastní výroba
- čerpací hadičky TYGON<sup>®</sup> s různými vnitřními průměry
- spojovací hadičky TYGON<sup>®</sup> o vnitřním průměru 1,52 mm
- PTFE spojovací hadičky minimální délky
- spojovací materiál firmy SUPELCO



### 3.2 Použité chemikálie

Pracovní roztoky zlata byly připravovány ze standardního roztoku zlata o koncentraci  $0,999 \pm 0,005 \text{ g dm}^{-3}$  (Merck, SRN) a byly ředěny příslušným elektrolytem. Pracovní roztoky stříbra byly připravovány ze standardního roztoku stříbra o koncentraci  $1,000 \pm 0,002 \text{ g dm}^{-3}$  (Analytika, ČR) a taktéž byly ředěny příslušným elektrolytem. Pro experimenty s ICP-MS byly připraveny dva roztoky. Pracovní roztok baria o koncentraci  $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$  byl připraven ze standardního roztoku baria o koncentraci  $1,000 \pm 0,002 \text{ g dm}^{-3}$  (Analytika, ČR) ve 2,0%  $\text{HNO}_3$ , pracovní roztok stroncia o stejné koncentraci byl obdobně připraven ze standardního roztoku stroncia o koncentraci  $1,000 \pm 0,001 \text{ g dm}^{-3}$  (Analytika, ČR). Jako elektrolyty byly použity roztoky kyseliny chlorovodíkové, dusičné, sírové a fosforečné, všechny čistoty Suprapure (Merck, SRN) a dále roztoky chloridu sodného, chloridu draselného, jodidu draselného, síranu sodného, uhličitanu sodného a dusičnanu sodného, všechny čistoty p.a. (Lachner, ČR).

K ředění a přípravě elektrolytů byla používána deionizovaná voda, která byla připravena zařízením Milli Q<sub>plus</sub> (Millipore, USA).

Nosným plynem byl argon o čistotě 99,998 % (Linde Technoplyn, ČR).

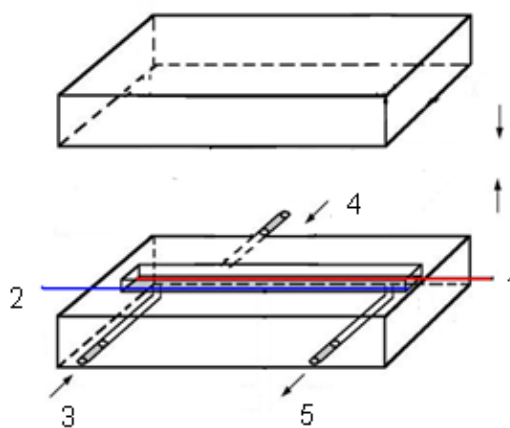
#### *Příprava radioaktivního izotopů zlata $^{198}\text{Au}$ a $^{199}\text{Au}$*

Radionuklidy  $^{198,199}\text{Au}$  o vysoké specifické aktivitě byly připraveny bombardováním nuklidu zlata  $^{197}\text{Au}$  (zlatý drátek s označením JMC 72L, průměr 0,5 mm, maximální nečistota  $15 \text{ mg dm}^{-3}$ , Johnson Matthey Chemicals Ltd., Velká Británie) vysokým tokem neutronů v jádru výzkumného jaderného reaktoru (LVR-15 Jaderný výzkumný ústav Řež, ČR) za tepelného výkonu 9,5 MW. Jelikož je průřez terčíku pro zachyt elektronů pro tvorbu  $^{198}\text{Au}$  (poločas rozpadu 2,7 dne) vysoký, může se tvořit i radionuklid  $^{199}\text{Au}$  (poločas 3,14 dne). Specifická aktivita radionuklidu  $^{198}\text{Au}$  na konci ozařování byla  $7 \text{ MBq } \mu\text{g}^{-1}$ .

Roztok radioizotopu  $^{198}\text{Au}$  byl připraven následujícím způsobem. Po ozařování byla otevřena kapilára a její obsah byl vyloužen lučavkou královskou. Vzniklý roztok byl odpařen a k odparku byla opět přidána lučavka královská. Po dalším odpaření byla k odparku přidána kyselina chlorovodíková o koncentraci  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Tento roztok byl použit pro radioexperimenty.

### 3.3 Elektrolytická cely

V této práci byly použity dvě varianty bezmembránové elektrolytické cely, která na rozdíl od běžně používaných elektrolytických cel neobsahovala separující prvek – iontově výměnnou membránu, která by oddělovala katodový a anodový prostor. V tomto případě bylo možné do elektrodového prostoru zavádět pouze jeden elektrodový roztok a výstup z elektrolytické cely tvořil pouze jediný otvor, jímž byly do separátoru fáze transportovány jak nezreagovaný kapalný elektrolyt, tak i plynné produkty elektrodových reakcí probíhajících na povrchu obou elektrod. Z důvodu zvýšení vodivosti byly do elektrolytické cely přiváděny dva roztoky stejného elektrolytu. Jedním přívodem proudil pouze čistý elektrolyt, druhým střídavě čistý elektrolyt střídavě s obsahem analytu. V tomto uspořádání bylo možné i měnit koncentraci přiváděného čistého elektrolytu popřípadě i jeho chemické složení. V obou případech však nelze používat označení „anolyt“ nebo „katolyt“, proto jsou tyto roztoky dále v práci označovány „**elektrolyt I**“ a „**elektrolyt II**“. Obě varianty bezmembránové elektrolytické cely se navzájem lišily v rozměrech elektrodového prostoru (zejména v jeho šířce). Elektrolytické cely byly tvořeny blokem z plexiskla a blokem z teflonu, ve kterém byl vytvořen žlábek představující elektrodový prostor, v němž se nacházely obě paralelně umístěné elektrody. Mezi bloky bylo vloženo teflonové těsnění. Pro fixaci obou částí elektrolytické cely bylo použito šesti mosazných šroubů. Schéma bezmembránové elektrolytické cely je na Obr. 3.1



Obr. 3.1 Tenkovrstvá elektrolytická cely (upraveno podle<sup>25)</sup>)

1 – katoda, 2 – anoda, 3 – přívod elektrolytu II (analytu), 4 – přívod elektrolytu I,  
5 – odvod do separátoru fází

Pro účely této práce bude nadále elektrolytická bezmembránová cela s menším objemem elektrodového prostoru nazývána „Cela M“ a elektrolytická cela s větším objemem elektrodového prostoru jako „Cela V“. Důsledkem rozdílné geometrické konstrukce elektrodového prostoru je různá vzájemná vzdálenost obou generačních elektrod, což má v různých situacích různý vliv na míru a stabilitu vodivosti elektrolytu. Ostatní parametry, jako např. délka elektrod, zůstaly shodné. Parametry obou elektrolytických cel jsou uvedeny v Tabulce 3.1.

Tabulka 3.1 Parametry tenkovrstvých elektrolytických cel

Parametr	Cela M	Cela V
Délka bloku (mm)	70	80
Šířka bloku (mm)	30	40
Délka kanálku (mm)	50	50
<b>Šířka kanálku (mm)</b>	<b>5,0</b>	<b>6,0</b>
<b>Hloubka kanálku (mm)</b>	<b>3,0</b>	<b>4,5</b>
Délka katody (mm)	50	50
Průměr katody (mm)	0,5	0,5
Vzdálenost přívodů elektrolytu (mm)	10	10
Objem katody (mm <sup>3</sup> )	39,3	39,3
<b>Objem elektrodového prostoru (mm<sup>3</sup>)</b>	<b>750</b>	<b>1350</b>
<b>Mrtvý objem elektrodového prostoru (mm<sup>3</sup>)</b>	<b>671,4</b>	<b>1271,4</b>
Délka anody (mm)	50	50
Průměr anody (mm)	0,5	0,5

### 3.4 Použité elektrody

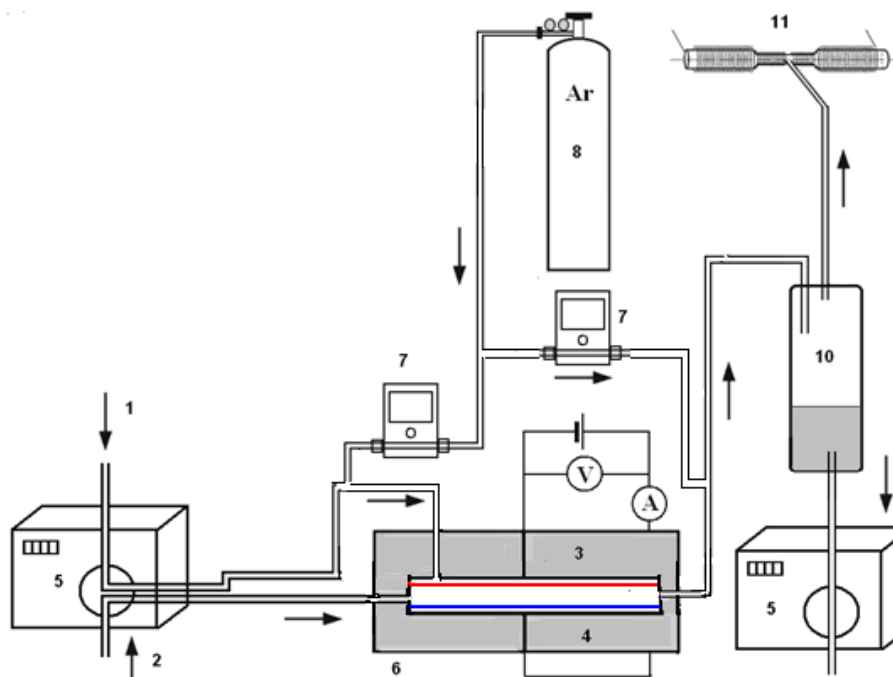
V obou celách byla anoda tvořena platinovým drátkem o průměru 0,5 mm, délky 50 mm a čistotě 99,99 % (Safina, ČR).

Jako katoda byly použity materiály – platinový drátek o průměru 0,5 mm a čistotě 99,99 % (Safina, ČR), platinový plíšek o délce 50 mm a čistotě 99,99 % (Safina, ČR). Dále byl testován měděný drátek o průměru 1 mm a čistotě 99,97% (GoodFellow, Velká Británie) a drátek ze slitiny Pb/Sn (Pb 75%, Sn 25%) o průměru 1 mm (GoodFellow, Velká Británie), všechny o délce 50 mm.

### 3.5 Experimentální uspořádání

Na Obr. 3.2 je znázorněno schéma aparatury, která byla použita v této práci. Celý systém pracuje v režimu CFA.

Roztok analytu v roztoku elektrolytu byl nasáván pomocí peristaltické pumpy do bezmembránové elektrolytické cely. Zde na povrchu katody docházelo k redukci analytu a následně ke tvorbě těkavé specíe analytu. Nosný plyn (argon) byl přiváděn do systému ve dvou místech – do proudu elektrolytu před elektrolytickou celou a dále za elektrolytickou celou do výstupu k separátoru fází. Úkolem nosného plynu bylo urychlit transport vzniklé těkavé specíe analytu do separátoru fází s nuceným odtahem, ve kterém docházelo k oddělení kapalně a plynné fáze. Oddělená plynná fáze byla následně vedena do křemenného atomizátoru odporově vyhřívaného na 950 °C. V křemenném atomizátoru, který byl umístěn v optické ose atomového absorpčního spektrometru, docházelo k rozpadu těkavé sloučeniny analytu na volné atomy, jenž byly schopné absorbovat záření emitované výbojkou s dutou katodou.



Obr. 3.2 Schéma aparatury (upraveno podle<sup>7</sup>), elektrolytická cela – pohled shora

- 1 – *přívod vzorku*, 2 – *přívod elektrolytu*, 3 – *zásobník nosného plynu*, 4 – *elektronický průtokoměr*, 5 – *peristaltická pumpa*, 6 – *generační cela*, 7 – *separátor fází*,  
8 – *křemenný atomizátor*, 9 – *odpad*

---

### 3.6 Postup prací

#### *Zhotovení bezmembránové elektrolytické cely*

Pro předkládanou diplomovou práci byly zhotoveny dvě bezmembránové elektrolytické cely, jejichž parametry jsou uvedeny v Tab. 3.1. Blok s elektrodovým prostorem byl vyroben z teflonu, druhý (krycí) blok byl vyroben kvůli transparentnosti z plexiskla. Do pracovního kanálku byly provrtány otvory pro přívod a odvod elektrolytu a pro upevnění elektrod. Vyrobené bezmembránové elektrolytické cely byly použity pro elektrochemické generování těkavé specíe zlata a stříbra.

#### *Detekce QTAAS*

Nejdříve byla provedena orientační měření, pomocí kterých bylo zjištěno, zda je možné generovat a detekovat těkavé specíe zlata a stříbra pomocí elektrochemického generování s těmito konstrukčně odlišnými elektrolytickými celami. Experimentální podmínky těchto měření jsou uvedeny v kapitole 4. Jelikož orientačními měřeními bylo zjištěno, že je možné detekovat těkavé specíe zlata i stříbra, byly dále zjištěny optimální pracovní podmínky pro generování těkavých specií pro oba uvedené kovy. Optimalizovány byly následující parametry: druh elektrolytu, průtoková rychlost nosného plynu, generační proud, průtoková rychlost elektrolytu. Pro měření s roztokem zlata bylo ještě zkoumáno, jaký materiál katody je pro generování těkavých specií vhodnější. Po zjištění optimálních podmínek, které jsou souhrnně uvedené pro zlato v Tab. 4.1 (str. 43) a pro stříbro v Tab. 4.7 (str. 68), byla proměřena kalibrační závislost a byly zjištěny charakteristiky měření, které jsou souhrnně uvedeny pro zlato v Tab. 4.2 (str. 46) a pro stříbro v Tab. 4.8 (str. 70). Optimalizační měření a následná proměření kalibračních závislosti byla provedena v případě obou kovů pro obě bezmembránové elektrolytické cely a zjištěné výsledky jsou diskutovány v kapitole 4.

Dále bylo zjištěno, zda je možné generovat těkavou specii zlata, pokud se jako katoda použije platinový plíšek ve tvaru žlábků. Měření ukázala, že je toto možné, proto byly optimalizovány pracovní parametry, a to velikost generačního proudu, průtoková rychlost nosného plynu a průtoková rychlost elektrolytu. Poté byla rovněž proměřena kalibrační závislost.

### *Účinnost elektrochemického generování*

Následně byla zjištěna účinnost elektrochemického generování těkavé specie zlata pomocí měření s radioaktivně značeným izotopem  $^{198}\text{Au}$ . Pro měření byla použita elektrolytická cela M a experimenty byly provedeny za optimálních podmínek, které jsou uvedeny v Tab. 4.1 (str. 43). Použitá aparatura byla stejná, jako je uvedena na Obr. 3.2, pouze na výstupu ze separátoru řáží byla místo atomizátoru upevněna trubička, která obsahovala dvě kolonky plněné aktivním uhlím. Měření probíhalo následujícím způsobem. Nejdříve byl po dobu 5 minut nasáván do elektrolytické cely roztok zlata o koncentraci  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ , který neobsahoval radioaktivní izotop zlata. Tento krok byl prováděn z důvodu nasycení případných míst, kde by mohlo během experimentu dojít k výrazným ztrátám analytu (např. v místech spojů transportních hadiček). Následně byla hadička přivádějící roztok zlata přehozena do roztoku zlata o koncentraci  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ , který byl obohacen o  $0,350 \text{ cm}^3$  radioaktivního izotopu zlata  $^{198}\text{Au}$ . Roztok byl nasáván po dobu pěti minut, dokud nebyl vysán všechn roztok. Následně byla hadička přesunuta zpět do neaktivního roztoku zlata, který byl nasáván další dvě minuty. V rámci jednoho experimentu byly provedeny celkem tři opakování bez rozebrání aparatury. Pro každé opakování byla použita nová kolonka obsahující aktivní uhlí. Po sérii tří provedených opakování byla celá aparatura, včetně elektrolytické cely, rozebrána a byla měřena aktivita jednotlivých částí. Před experimentem byla zjištěna aktivita vialky obsahující roztok Au obohacený radioaktivním izotopem zlata. Po transportu tohoto roztoku do elektrolytické cely byla následně změřena aktivita prázdné vialky. Výsledný rozdíl byl brán jako 100 % radioaktivního izotopu transportovaného do elektrolytické cely. K této hodnotě byly vztahovány ostatní zjištěné aktivity jednotlivých částí. Byla měřena především aktivita kolonek, přes které procházela plynná fáze a dílčí frakce odpadního roztoku. Po rozebrání aparatury byla dále zjišťována aktivita v přívodních a odvodních hadičkách, u výluhu ze separátoru řáží, u elektrod a dílčích částí elektrolytické cely a u výluhu z elektrolytické cely. Části aparatury byly proměřeny, aby se zjistily případné ztráty způsobené adsorpcí na stěnách.

### *Detekce ICP-MS*

Poslední experiment byl proveden pro generování těkavé specie zlata, ve kterém byla detekce provedena pomocí ICP-MS. Pro experiment byla použita elektrolytická

cela M. Jako pracovní roztok byl použit roztok zlata o koncentraci  $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ . Rovněž byla proměřena kalibrační závislost. Jelikož jsou náklady na provoz ICP-MS vysoké, byly optimální pracovní podmínky převzaty již z minulých měření. Také bylo touto metodou zjištěno, zda skutečně vznikají pomocí elektrochemického generování těkavé specíe zlata nebo zda jen nedochází k rozprašování pracovního roztoku zlata v důsledku probíhající elektrolyzy. Pro tento účel byly použity dva analyty (barium, stroncium), u kterých nedochází k tvorbě těkavé specíe. Bylo postupováno následujícím způsobem. Nejprve byl pro generování využit pouze roztok zlata o koncentraci  $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$  a byla zaznamenána závislost odezvy přístroje na době analýzy. Poté byl generován roztok, který obsahoval zlato, barium a stroncium všechny o koncentraci  $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$  a rovněž byl získán záznam měření. Záznamy těchto měření byly porovnány se záznamy, které byly získány pro přímé zmlžování uvedených roztoků do plazmy. Veškerá měření byla dvakrát opakována. Porovnáním získaných záznamů byly vyvozeny závěry o elektrochemickém generování těkavé specíe zlata. Jako poslední experiment bylo vyzkoušeno, jaký vliv na signál bude mít, pokud mezi separátor fází a vstup do mlžné komory ICP-MS bude zařazen filtr, který by měl zachytit případný aerosol. Nejdříve byl proměřen signál, pokud při elektrochemickém generování není přítomen analyt (změření slepého pokusu) a poté byl proměřen záznam elektrochemického generování pro roztok zlata o koncentraci  $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ . Výsledek tohoto experimentu napomohl k vyvození závěru o elektrochemickém generování těkavé specíe zlata.

## 4 Výsledky a diskuze

### 4.1 Elektrochemické generování těkavých specií zlata

Na začátku práce byly provedeny experimenty za účelem zjistit, jestli je možné generovat těkavou specii zlata pomocí bezmembránové elektrolytické cely, ve které byly jako katoda i jako anoda použity dva tenké platinové drátky a zda-li je možné detekovat signál pomocí AAS s křemenným atomizátorem. Pro tato měření byl použit roztok zlata o koncentraci  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ . Počáteční pracovní podmínky byly nastaveny na následující hodnoty: velikost generačního proudu  $1,5 \text{ A}$ , průtoková rychlost elektrolytu  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu přiváděného před celu  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu zaváděného za celu  $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , teplota atomizace  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ . Použitým elektrolytem byla kyselina chlorovodíková o koncentraci  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ . Experimentální uspořádání bylo v režimu kontinuální průtokové analýzy.

Získané hodnoty absorpance se pohybovaly v intervalu  $0,360 - 0,380$ . Z uvedeného vyplývá, že je možné generovat těkavou specii zlata technikou elektrochemického generování těkavých specií s využitím bezmembránové elektrolytické cely. Proto byly dále provedeny optimalizace pracovních podmínek, které mají vliv na velikost získaného absorpčního signálu. Významný vliv má především velikost generačního proudu, velikost průtokové rychlosti nosného plynu a místo jeho zavedení v experimentální aparatuře, velikost průtokové rychlosti elektrolytu, materiál a tvar katody, druh elektrolytu a jeho koncentrace. Za získaných optimálních podmínek byla proměřena kalibrační závislost a byly zjištěny charakteristické parametry stanovení zlata.

Všechny optimalizační experimenty byly provedeny pro obě bezmembránové elektrolytické cely, jejichž rozměry jsou uvedeny výše (Tab. 3.1). Výjimkou byly experimenty, ve kterých byl vybírán vhodný katodový materiál (při nich byla použita cela V), a experimenty, ve kterých byl hledán vhodný elektrolyt (při nich byla použita cela M). Pro všechny optimalizační experimenty byl použit roztok zlata o koncentraci  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ .



#### 4.1.1 Výběr vhodného materiálu katody

Nejdříve bylo zkoumáno, jaký katodový materiál je vhodný pro elektrochemické generování těkavé specíe zlata. Jako materiál katody byly použity drátky z materiálů: platina, měď a slitina olova s cínem (75/25). Měření probíhalo za následujících podmínek: průtoková rychlost nosného plynu zapojeného před celou  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu zapojeného za celou  $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost elektrolytů  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Velikost generačního proudu byla volena z intervalu 0,5 – 2,0 A. Testovanými elektrolyty byly kyselina dusičná a chlorovodíková, obě o koncentraci  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Při experimentu bylo zjištěno, že jediným vhodným materiálem je platinový drátek. Při měření s měděnou katodou i s katodou ze slitiny byl pozorován prakticky nulový signál. Za stejných podmínek měření bylo pak vyzkoušeno, jestli je možné použít místo platinového drátku jako katody platinový plíšek ve tvaru žlábků a jakým způsobem tato změna geometrie elektrody ovlivní hodnotu získaného absorpčního signálu. Protože i v tomto případě byl pozorován signál, který byl nižší ve srovnání se signálem získaným pro platinový drátek, byly experimenty provedeny i za použití plíšku jako katody.

#### 4.1.2 Výběr vhodného elektrolytu

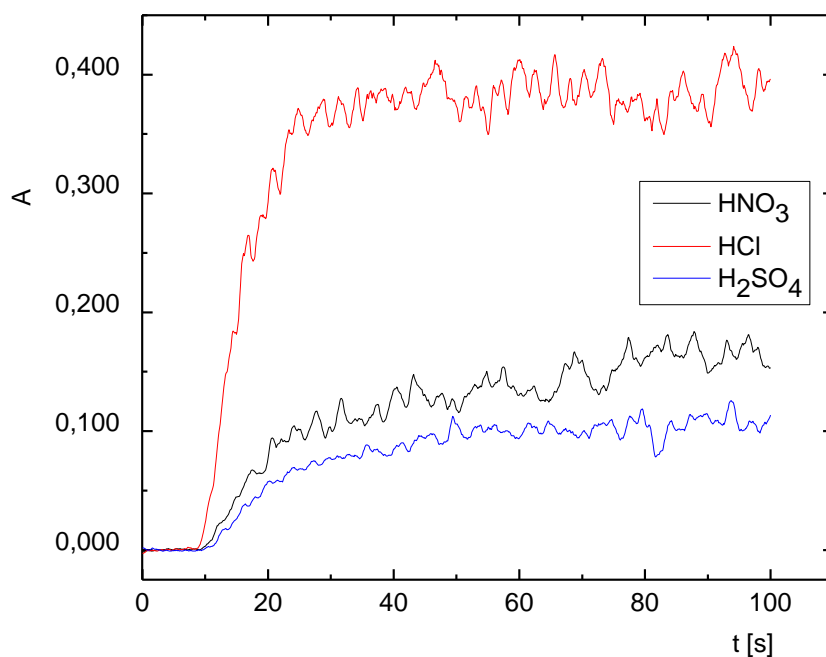
Elektrolyt zajišťuje vedení elektrického proudu mezi katodou a anodou. Proto byl zkoumán vliv různých elektrolytů na velikost signálu při elektrochemickém generování těkavé specíe zlata. Pro zjištění vhodného elektrolytu byly nastaveny pracovní podmínky na tyto hodnoty: průtoková rychlost elektrolytu  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu zapojeného před celou  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu zapojeného za celou  $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Modelový roztok zlata byl o koncentraci  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ .

##### 4.1.2.1 Vliv vybraných kyselin jako elektrolytu

Pro každou testovanou kyselinu byla také sledována maximální hodnota proudu, při které bylo možné daný elektrolyt použít, a ze získané závislosti byla odvozena optimální hodnota generačního proudu, volená jako kompromis mezi citlivostí stanovení a přehříváním elektrolytu v důsledku Joulova tepla. Velikost generačního

proudu byla volena z rozmezí 0,5 – 2,0 A. Jako elektrolyty byly použity roztoky: kyselina fosforečná, kyselina sírová, kyselina dusičná a kyselina chlorovodíková, všechny o koncentraci  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ .

První testovanou kyselinou byla kyselina fosforečná, která z experimentu vyšla jako nevyhovující, jelikož byla ve srovnání s ostatními kyselinami použitelná jen pro proudy do 0,5 A a byl při ní získán nejnižší signál  $0,015 \pm 0,005$ . U ostatních kyselin bylo možné dosáhnout proudů poměrně vyšších než v případě kyseliny fosforečné. Pro vzájemné srovnání signálů byl použit generační proud 1,0 A a byly pro jednotlivé kyseliny získány následující signály: pro kyselinu sírovou  $0,09 \pm 0,01$ , pro kyselinu dusičnou  $0,095 \pm 0,005$  a pro kyselinu chlorovodíkovou  $0,150 \pm 0,015$ . Pro tyto kyseliny bylo možné zaznamenat signál i za velikosti proudu 1,5 A. Na Obr. 4.1 je znázorněna závislost absorbance získaná při použití jednotlivých kyselin v závislosti na čase elektrochemického generování.



#### 4.1 Závislost absorbance na čase elektrochemického generování

$$v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArI} = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArII} = 70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, I = 1,5 \text{ A},$$

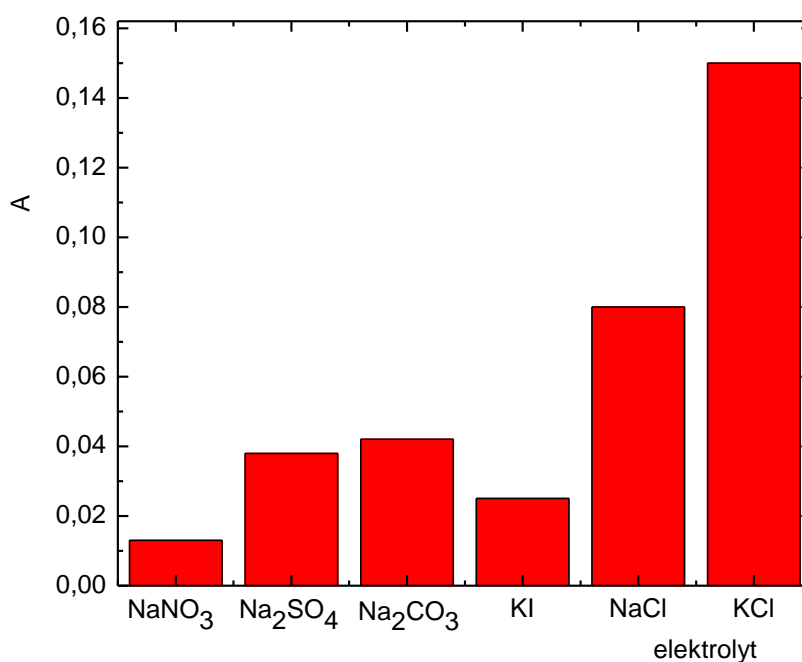
$$c_{el.} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}, c_{Au} = 100 \text{ mg dm}^{-3}$$

Ze závislosti je patrné, že nejvyšší signál byl získán při měření s kyselinou

chlorovodíkovou ( $0,380 \pm 0,015$ ) oproti kyselině dusičné ( $0,135 \pm 0,02$ ) a kyselině sírové ( $0,100 \pm 0,01$ ), použitý proud byl ve všech případech 1,5 A. Vysoký signál u kyseliny chlorovodíkové je pravděpodobně způsoben tím, že elektrolýzou této kyseliny vzniká na anodě plynný chlór, který zabraňuje adsorbování těkavé specíe zlata a zároveň napomáhá k urychlení transportu vzniklé těkavé specíe zlata do atomizátoru.

#### 4.1.2.2 Vliv vybraných solí jako elektrolytu

Dalšími testovanými elektrolyty, u kterých byl zkoumán jejich vliv na dosažený absorpční signál analytu, byly vodné roztoky následujících solí: NaCl, KCl, KI, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, všechny o koncentraci 1,0 mol dm<sup>-3</sup>. Podobně jako v předchozím případě byl použitý elektrolyt o stejném složení. U této série experimentů nebylo zkoumáno rozmezí generačního proudu, ve kterém je možné daný elektrolyt použít, protože již za nízkých hodnot proudu (cca do 0,5 A) se napětí pohybovalo mezi hodnotami 8,5 – 12 V. Velikost generačního proudu byla tedy nastavena na hodnotu 0,5 A. Na Obr. 4.2 jsou znázorněny výsledky experimentu.



Obr. 4.2 Závislost absorpce na druhu použitého elektrolytu

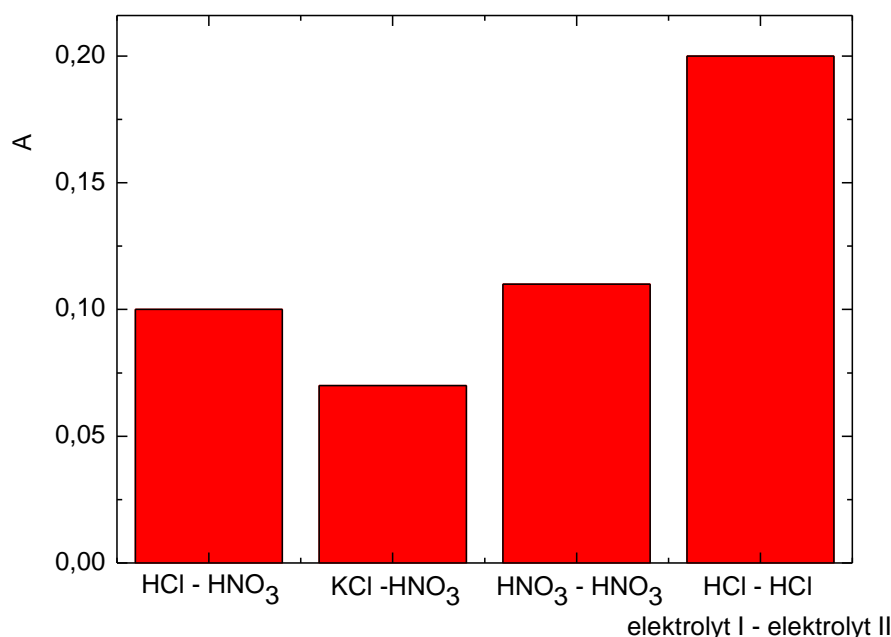
$$v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArI} = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArII} = 70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, c_{el} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$I = 0,5 \text{ A}, c_{Au} = 100 \text{ mg dm}^{-3}$$

Ze závislosti je patrné, že výrazně vyšších signálů je dosaženo za použití sloučenin obsahujících chloridový anion. Přesné vysvětlení této skutečnosti je pravděpodobně dosti složité. Lze se však domnívat, že plynný chlór vznikající během elektrolýzy na anodě výrazněji napomáhá k uvolnění těkavé sloučeniny zlata z kapalné fáze do plynné fáze a pravděpodobně výrazně snižuje možnosti adsorpce na površích experimentální aparatury a tím snižuje transportní ztráty analytu. To lze zdůvodnit např. tvorbou vhodné sloučeniny mezi zlatem a chlorem. Omezení transportních ztrát by se pak mohlo zdůvodnit navázáním Au do příslušné sloučeniny, která by se mnohem méně sorbovala na površích aparatury než samotné Au, a která by byla snadno atomizována v křemenném atomizátoru. Nicméně vzhledem k nízkým generačním proudům bylo dále od používání solí obsahujících chloridový aniont upuštěno a jako elektrolyt byla dále používána kyselina chlorovodíková a kyselina dusičná (samotné či v kombinaci s jinou kyselinou, jak je uvedeno dále).

#### **4.1.2.3 Vliv použití elektrolytů různého složení**

V předcházejících experimentech byl elektrolytem tentýž roztok. Bylo také zkoumáno, zda má na signál u elektrochemického generování těkavé specie zlata vliv použití dvou různých elektrolytů. Ke zkoumání byly použity dvojice [elektrolyt I – elektrolyt II]: [HCl – HNO<sub>3</sub>], [KCl – HNO<sub>3</sub>] a pro srovnání byly za stejných podmínek proměřeny dvojice [HNO<sub>3</sub> – HNO<sub>3</sub>], [HCl – HCl]. Roztok označený jako „elektrolyt I“ byl čistým roztokem kyseliny, roztok značený jako „elektrolyt II“ byl roztok kyseliny obsahující analyt. Koncentrace použitých elektrolytů byla 1,0 mol dm<sup>-3</sup>, velikost generačního proudu byla nastavena na hodnotu 1,5 A. Na Obr. 4.3 jsou graficky znázorněny výsledky experimentu.



Obr. 4.3 Závislost absorbance na dvojici použitých elektrolytů

$$v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArI} = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArII} = 70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, c_{el} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$I = 1,5 \text{ A}, c_{Au} = 100 \text{ mg dm}^{-3}$$

Z grafu je patrné, že nejvyššího signálu bylo dosaženo opět při použití kyseliny chlorovodíkové jako elektrolytu, a to v čisté formě, bez přítomnosti jiného elektrolytu. Také signál byl výrazně stabilnější než u jiných kombinací. Proto byla kyselina chlorovodíková vybrána jako vhodný elektrolyt pro elektrochemické generování těkavé specíe zlata. Ačkoliv signál získaný pro kyselinu dusičnou byl výrazně nižší, byla i tato kyselina vybrána jako elektrolyt pro další studie.

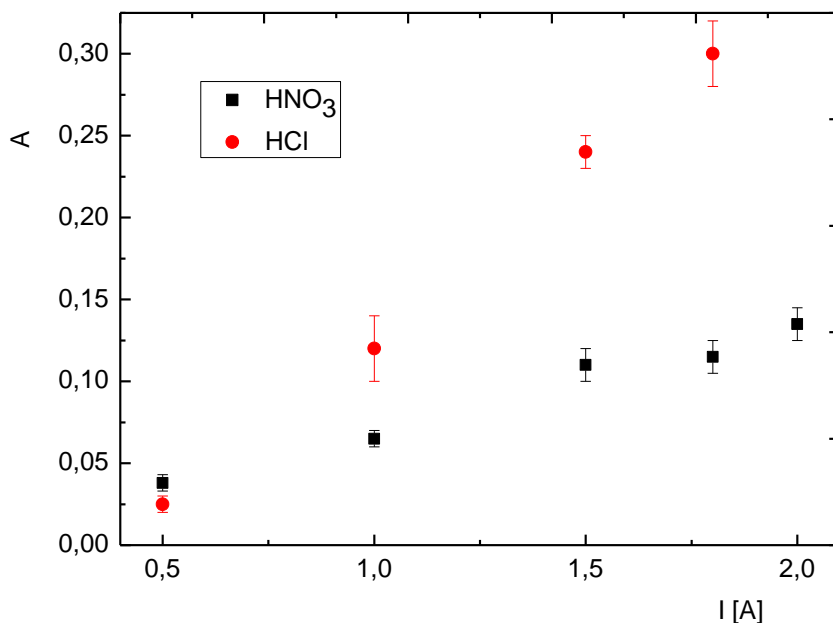
#### 4.1.3 Optimalizace generačního proudu

Byla optimalizována velikost generačního proudu pro oba elektrolyty, a to pro obě varianty bezmembránové elektrolytické cely. Pracovní podmínky byly nastaveny na hodnoty: průtoková rychlost elektrolytů  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu zapojeného před celou  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu zapojeného za celou  $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Velikost proudu byla studována z rozmezí  $0,0 - 2,0 \text{ A}$ . Závislost absorbance na zvyšující se velikosti generačního proudu při použití

kyseliny chlorovodíkové nebo kyseliny dusičné jako elektrolytu je pro obě bezmembránové elektrolytické cely zobrazena na Obr. 4.4 a Obr. 4.5.

### a) cela M

Z grafu je patrné, že při použití kyseliny chlorovodíkové i kyseliny dusičné jako elektrolytu závislost absorbance na rostoucí hodnotě generačního proudu narůstá, a to v celém proměřovaném rozsahu. Je to ve shodě s předpokladem, že s rostoucí hodnotou generačního proudu se vytvoří větší množství těkavé sloučeniny a tím se zvýší signál. Kyselinu chlorovodíkovou bylo možné použít jen do hodnoty proudu 1,8 A. Při porovnání závislostí obou kyselin je vidět, že při použití kyseliny dusičné nemá závislost tak strmý nárůst jako při použití kyseliny chlorovodíkové. Závislost pro kyselinu dusičnou má strmější charakter do hodnoty 1,5 A, poté je nárůst signálu pozvolný. Rovněž je vidět, že kyselinu dusičnou lze použít i při 2,0 A. Pro obě kyseliny byla hodnota 1,5 A zvolena jako optimální, protože signál při této hodnotě proudu byl výrazně stabilnější.



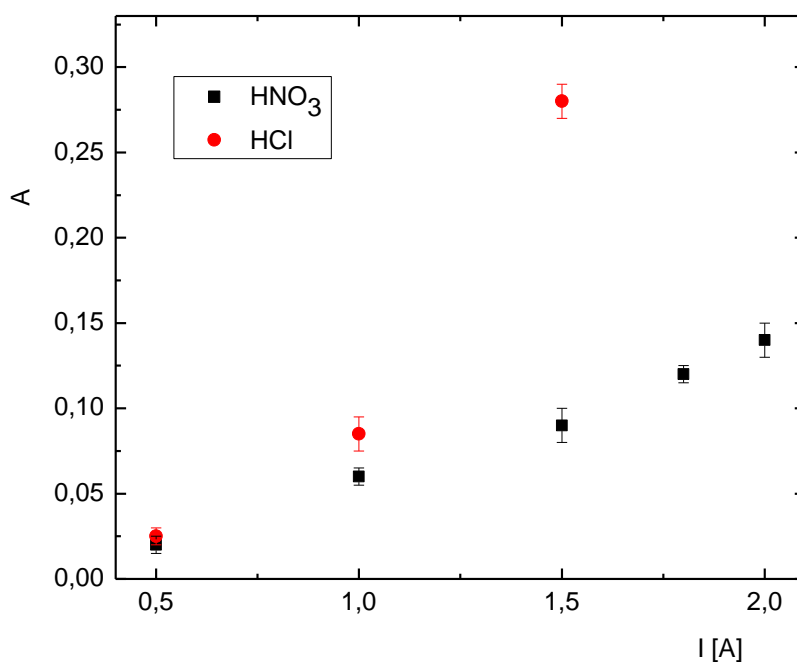
Obr. 4.4 Závislost absorbance na generačním proudu

$$v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArI} = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArII} = 70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, c_{Au} = 100 \text{ mg dm}^{-3},$$

$$c_{el.} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$$

### b) cela V

Z Obr. 4.5 je vidět, že při využití kyseliny chlorovodíkové i kyseliny dusičné jako elektrolytu je závislost absorpčního signálu na zvyšující se hodnotě generačního proudu rostoucí. Při porovnání obou elektrolytů má opět kyselina chlorovodíková strmější nárůst signálu než kyselina dusičná. Také je patrné, že při použití kyseliny chlorovodíkové jako elektrolytu byl dosažen výrazně vyšší signál. Ve srovnání s celou M je možné kyselinu chlorovodíkovou použít pouze do velikosti generačního proudu 1,5 A. I zde byla zvolena hodnota proudu 1,5 A jako optimální.



Obr. 4.5 Závislost absorpčního signálu na velikosti generačního proudu

$$v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArI} = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArII} = 70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, c_{Au} = 100 \text{ mg dm}^{-3},$$

$$c_{el.} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$$

Při porovnání signálů, které byly získány pro obě cely, je zřejmé, že je pro oba elektrolyty dosahováno podobných hodnot absorpčního signálu. Jediným rozdílem je, že pro kyselinu chlorovodíkovou v cele V nebylo možné naměřit signál pro generační proud vyšší než 1,5 A. Mohlo to být způsobeno tím, že byly od sebe elektrody více vzdálené a vznikala tam vyšší odpor.

#### 4.1.4 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

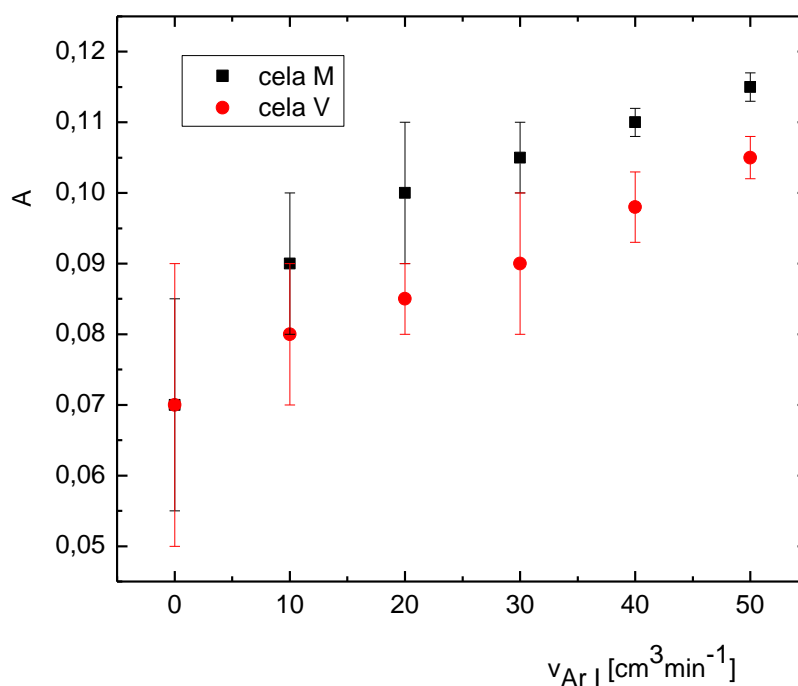
Zavádění nosného plynu při elektrochemickém generování těkavých sloučenin je důležité, neboť nosný plyn hraje významnou roli při uvolnění těkavé specíe analytu z povrchu elektrody a urychluje její transport přes separátor fází až do atomizátoru. Hodnota průtokové rychlosti nosného plynu má tak výrazný vliv na absorpční signál, a proto musí být tento parametr optimalizován.

##### 4.1.4.1 Průtoková rychlost nosného plynu před celou

Pro obě bezmembránové elektrolytické cely byl zkoumán vliv nosného plynu, který byl přiváděn před elektrolytickou celou, na dosažený absorpční signál. Pracovní podmínky byly nastaveny na hodnoty: průtoková rychlost nosného plynu přiváděného za elektrolytickou celou byla ponechána na hodnotě  $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost elektrolytu  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , velikost generačního proudu  $1,5 \text{ A}$ . Průtoková rychlost nosného plynu přiváděného do proudu elektrolytu před elektrolytickou celou byla volena v intervalu  $0 - 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Jako elektrolyt byla vybrána kyselina dusičná o koncentraci  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ . Zjištěná závislost absorbance na zvyšující se průtokové rychlosti nosného plynu přiváděného před elektrolytickou celou je znázorněna na Obr. 4.6.

Ze závislosti je patrné, že se zvyšující se průtokovou rychlostí nosného plynu signál roste. Při nižších průtokových rychlostech nosného plynu byl signál velmi nestabilní, což je patrné z chybových úseček u uvedených hodnot, které znázorňují velikost směrodatné odchylky získané ze třech po sobě následujících měření. Při porovnání získaných hodnot je patrné, že u cely M bylo dosaženo vyššího absorpčního signálu. Maximální signál pro obě bezmembránové elektrolytické cely byl získán při hodnotě  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , také byl získán signál výrazně stabilnější. Proto tato hodnota byla zvolena jako optimální.



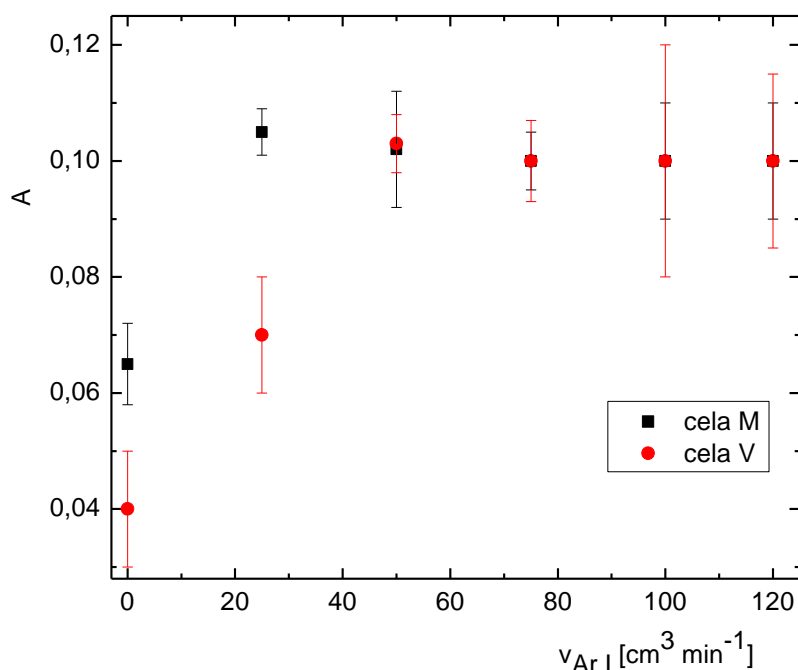


Obr. 4.6 Závislost absorpčního signálu na zvyšující se průtokové rychlosti nosného plynu přiváděného před elektrolytickou celu

$$v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, I = 1,5 \text{ A}, v_{Arl} = 70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, c_{el} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}, \\ c_{Au} = 100 \text{ mg dm}^{-3}$$

#### 4.1.4.2 Další experimenty

Dále bylo sledováno, jakým způsobem se změní signál, pokud se bude měnit průtoková rychlost nosného plynu před i za bezmembránovou elektrolytickou celu. Rychlosti průtoků nosného plynu byly voleny tak, aby celkový součet byl  $120 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Během měření byly pracovní podmínky nastaveny na hodnoty: generační proud  $1,5 \text{ A}$ , průtoková rychlost elektrolytu  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Koncentrace modelového roztoku zlata byla  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ . Experiment byl proveden za použití kyseliny dusičné o koncentraci  $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ . Závislost absorbance na vzrůstající průtokové rychlosti nosného plynu přiváděného před celu (a zároveň na snižující průtokové rychlosti plynu zaváděného za celu, jako doplněk do  $120 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) je znázorněna na Obr. 4.7.



#### 4.7 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu

$$v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, I = 1,5 \text{ A}, c_{el} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}, c_{Au} = 100 \text{ mg dm}^{-3}$$

Ze závislosti získané pro celu M je vidět, že se vzrůstající hodnotou průtokové rychlosti plynu zaváděného před celu se signál zvyšuje do hodnoty  $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  a dále je závislost konstantní. Při tomto zapojení byl signál dostatečně stabilní, proto byla tato hodnota vybrána jako optimální (hodnota nosného plynu přiváděného za celu byla  $95 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ). Ze závislosti získané pro celu V je patrné, že se vzrůstající rychlostí nosného plynu, který je přiváděn před elektrolytickou celu, absorpční signál roste do hodnoty  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  (hodnota průtokové rychlosti nosného plynu zapojeného za celou byla  $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), kde dosahuje závislost maxima a dál je hodnota signálu konstantní. Protože za těchto průtokových rychlostí byl signál dostatečně stabilní, byly zvoleny jako optimální.

#### 4.1.5 Souhrn optimálních podmínek generování těkavé specíe zlata

V předchozích měřeních bylo zjištěno, že pro elektrochemické generování těkavé specíe zlata je nejstabilnějšího signálu dosaženo při generačním proudu 1,5 A,

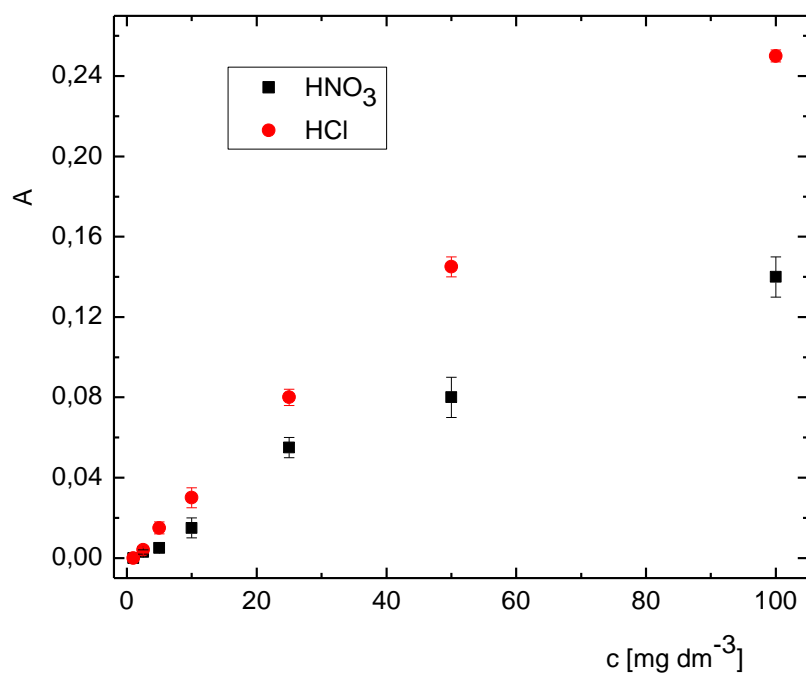
při průtokové rychlosti elektrolytu  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Pro celu V bylo zjištěno, že nejstabilnějšího a nejvyššího signálu je dosaženo při hodnotě průtokové rychlosti nosného plynu zapojeného před celou  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  a hodnotě průtokové rychlosti nosného plynu zapojeného za celou  $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Pro celu M je optimální hodnota průtoku nosného plynu přiváděného před celou  $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  a hodnota průtoku nosného plynu přiváděného za celou  $95 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Tyto údaje jsou pro lepší přehlednost uvedeny v Tab. 4.1.

Tab. 4.1 Optimální parametry měření

Parametr	Hodnota	
	Cela M	Cela V
Generační proud [A]	1,5	1,5
Průtoková rychlost nosného plynu před celou [ $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ]	25	50
Průtoková rychlost nosného plynu za celou [ $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ]	95	70
Průtoková rychlost elektrolytu [ $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ]	2,5	2,5

#### 4.1.6 Kalibrační závislost

Za optimálních podmínek, které jsou uvedeny v Tab. 4.1, byla proměřena kalibrační závislost pro roztoky zlata o koncentracích 1,0; 2,5; 5,0; 10; 20; 25; 50 a  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ . Kalibrační závislost byla proměřena za použití kyseliny chlorovodíkové i za použití kyseliny dusičné jako elektrolytu. Oba elektrolyty měly koncentraci  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ . Grafické zobrazení kalibrační závislosti pro celu M je na Obr. 4.8, grafické zobrazení kalibrační závislosti pro celu V je na Obr. 4.9.

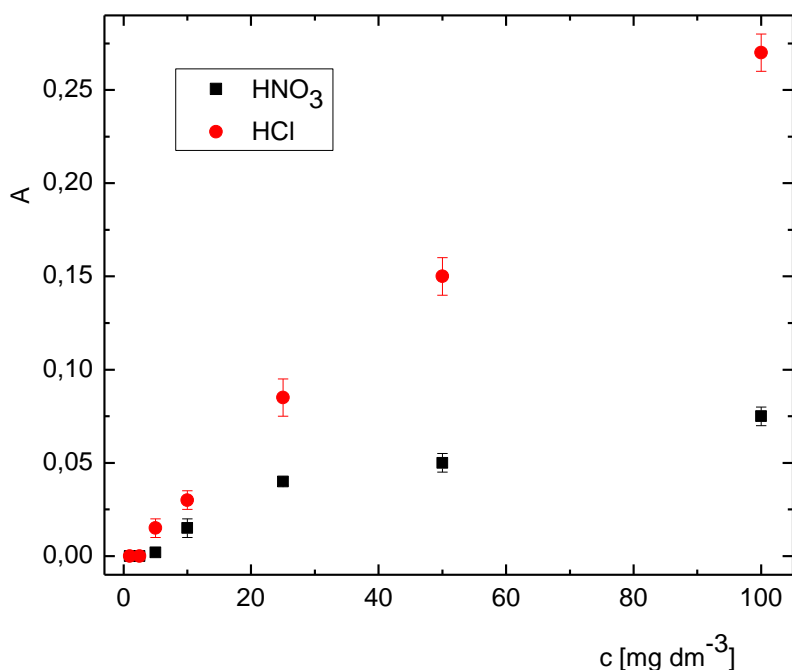


Obr. 4.8 Kalibrační závislost elektrochemického generování těkavé specíe zlata

za použití bezmembránové elektrolytické cely M

$$v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArI} = 25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArII} = 95 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, I = 1,5 \text{ A},$$

$$c_{el.} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$$



Obr. 4.9 Kalibrační závislost elektrochemického generování těkavé specíe zlata  
při použití bezmembránové elektrolytické cely V

$$v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArI} = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArII} = 70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, I = 1,5 \text{ A},$$

$$c_{el.} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$$

#### 4.1.7 Shrnutí základních charakteristik

Nyní budou shrnuty základní parametry charakteristické pro elektrochemické generování těkavé specíe zlata. Ze základní linie bylo odečteno deset hodnot, ze kterých byla vypočtena směrodatná odchylka a následně mez detekce a stanovitelnosti. Tyto hodnoty jsou spolu s citlivostí, opakovatelností a korelačním koeficientem souhrnně uvedeny v Tab. 4.2.

Z uvedených výsledků vyplývá, že pro generování těkavé specíe zlata je lepší použít bezmembránovou elektrolytickou celu označenou jako cela M, která má užší elektrodový prostor a elektrody jsou tu blíže u sebe. Pro tuto celu byly získány nižší meze detekce a stanovitelnosti. Při porovnání obou elektrolytů byly získány lepší parametry měření pro kyselinu chlorovodíkovou. Zvláště patrné je to u cely V.

Tab. 4.2 Shrnutí parametrů elektrochemického generování

Parametr	Hodnota			
	Cela M		Cela V	
	Elektrolyt HNO <sub>3</sub>	Elektrolyt HCl	Elektrolyt HNO <sub>3</sub>	Elektrolyt HCl
LOD [mg dm <sup>-3</sup> ]	1,62	1,61	5,00	2,29
LOQ [mg dm <sup>-3</sup> ]	5,42	5,37	16,7	7,64
Opakovatelnost [%]	17,0	3,93	6,21	3,80
Citlivost [dm <sup>3</sup> mg <sup>-1</sup> ]	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
Korelační koeficient	0,974	0,988	0,893	0,992

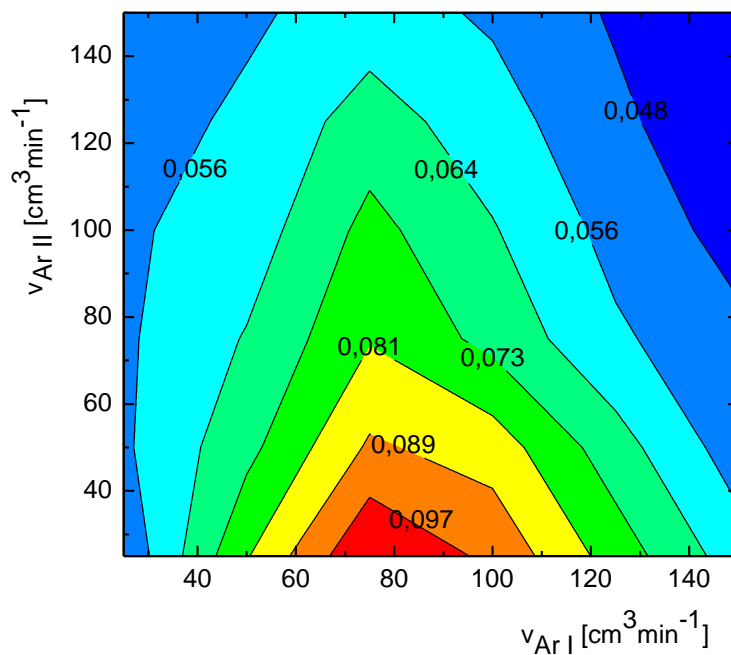
#### 4.1.8 Experimenty s katodou z platinového plíšku

Jak bylo již dříve uvedeno, bylo zjištěno, že je možné jako katodu využít i platinový plíšek ve tvaru žlábků. S využitím tohoto geometrického tvaru elektrody byly optimalizovány pracovní podmínky, a to průtokovou rychlost nosného plynu, průtokovou rychlost elektrolytu, velikost generačního proudu. Všechna měření byla provedena za použití cely V z důvodu snadné implementace prostorově větší generační elektrody.

##### 4.1.8.1 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

Nejprve byl sledován vliv průtokové rychlosti nosného plynu na absorpční signál. Byly měněny hodnoty jak pro průtok nosného plynu přiváděného před celu, tak pro průtok nosného plynu přiváděného za celu. Pracovní parametry byly nastaveny na hodnoty: generační proud 1,5 A, průtoková rychlost elektrolytu 2,5 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Koncentrace modelového roztoku zlata byla 100 mg dm<sup>-3</sup>. Koncentrace použitých elektrolytů byla 1,0 mol dm<sup>-3</sup>. Hodnoty průtokové rychlosti byly pro kyselinu chlorovodíkovou voleny z intervalu 0 – 150 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, pro kyselinu dusičnou byly voleny z intervalu 25 – 150 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Nulové hodnoty pro kyselinu dusičnou nebyly proměřeny, protože elektrolýzou vzniká výbušná směs kyslíku a vodíku a mohlo by dojít k explozi. Tyto exploze byly částečně pozorovány v přívodním rameni atomizátoru, a to právě při nízkých nebo nulových průtocích nosného plynu. Měření bylo vždy provedeno pro konstantní hodnotu průtokové rychlosti nosného plynu přiváděného před celu a proměnné hodnoty nosného plynu přiváděného za celu. Vzniklé

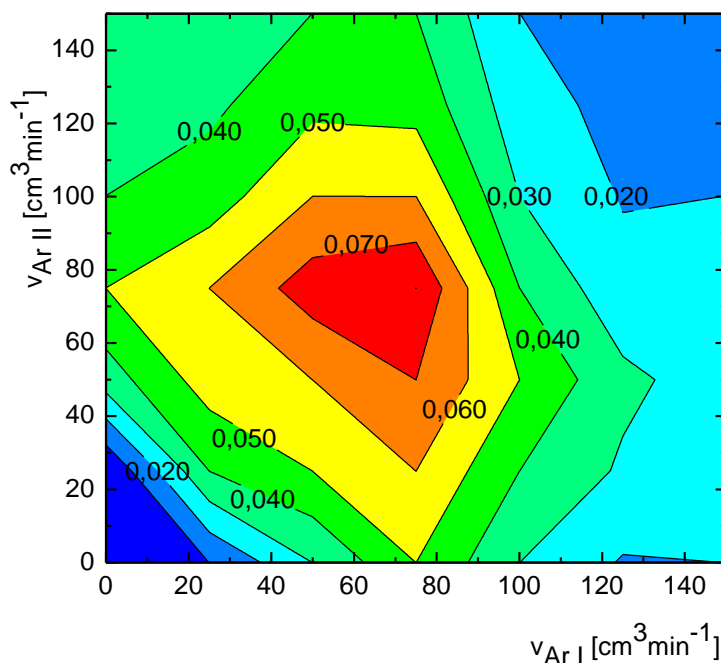
závislosti pro jednotlivé kyseliny byly spojeny do následujících grafů.



Obr. 4.10 Závislost absorbance na měnícím se průtoku nosného plynu pro kyselinu dusičnou

$$v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, I = 1,5 \text{ A}, c_{el} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}, c_{Au} = 100 \text{ mg dm}^{-3}$$

V závislosti je patrný nárůst absorbance do hodnoty průtokové rychlosti nosného plynu zaváděného před celu  $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  (průtoková rychlost nosného plynu zaváděného za celu  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ). Zde závislost dosahuje maxima a poté absorpční signál klesá. Toto zapojení bylo zvoleno jako optimální.



Obr. 4.11 Závislost absorpce na průtokové rychlosti nosného plynu pro kyselinu chlorovodíkovou

$$v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, I = 1,5 \text{ A}, c_{el} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}, c_{Au} = 100 \text{ mg dm}^{-3}$$

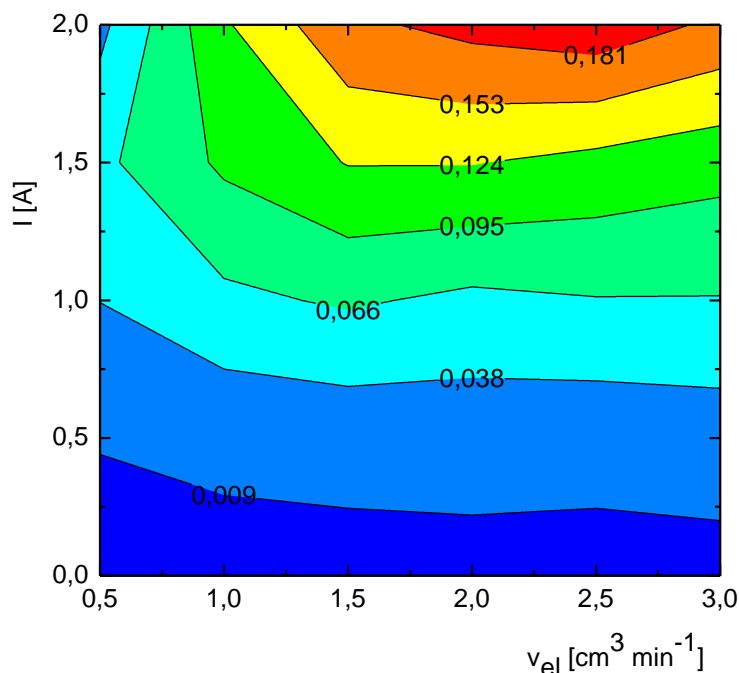
V této závislosti je viditelná plocha dosaženého maxima v intervalu 40 – 80  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$  pro průtokovou rychlost nosného plynu přiváděného před celou a 50 – 90  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$  pro průtokovou rychlost plynu přiváděného za celou.

#### 4.1.8.2 Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytu a zároveň velikosti generačního proudu

Zde byl pozorován vliv průtokové rychlosti a velikosti generačního proudu na absorpční signál. Pracovní parametry byly nastaveny na hodnoty: průtoková rychlost nosného plynu zapojeného před celou 40  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu zapojeného za celou 75  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Koncentrace modelového roztoku zlata byla 100  $\text{mg dm}^{-3}$ . Experiment byl proveden za použití kyseliny dusičné o koncentraci 1,0  $\text{mol dm}^{-3}$ . Hodnoty průtokové rychlosti elektrolytu byly voleny z intervalu



$0,5 - 3,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , hodnoty generačního proudu byly voleny z intervalu  $0,0 - 2,0 \text{ A}$ . Měření bylo vždy provedeno pro konstantní hodnotu průtokové rychlosti elektrolytu a proměnné hodnoty generačního proudu. Vzniklé závislosti byly spojeny do následujícího grafu.



Obr. 4. 12 Závislost absorbance na měnící se velikosti generačního proudu a průtokové rychlosti elektrolytů

$$v_{AII} = 40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{AIII} = 75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, c_{el} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}, c_{Au} = 100 \text{ mg dm}^{-3}$$

Ze závislosti je patrné, že vysokého signálu je dosaženo při proudu  $1,75 - 2,00 \text{ A}$ . Nárůst absorpčního signálu se zvyšující se hodnotou generačního proudu je ve shodě s předpokladem, že se zvyšujícím se generačním proudem je možné redukovat a následně uvolňovat větší množství tekavé specíe. Při velikosti generačního proudu vyšší než  $2,0 \text{ A}$  dochází k výraznému zahřívání elektrolytu, což má negativní vliv na životnost elektrolytické cely. Proto vyšší hodnoty generačního proudu nebyly proměřeny. Vysokého absorpčního signálu bylo dosaženo při průtokové rychlosti elektrolytu  $1,75 - 2,75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Je zřejmé, že se zvyšující se průtokovou rychlostí

elektrolytu narůstá přísun látkového množství analytu k povrchu katody za stejný čas. Následný pokles absorpčního signálu je pravděpodobně způsoben dobou setrvání v elektrolytické cele, která je nedostatečná pro kvantitativní přeměnu analytu na těkavou specii. Za optimální byla vybrána hodnota průtokové rychlosti elektrolytu  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  a hodnota generačního proudu 2,0 A, kdy ještě nedocházelo k zahřívání elektrolytu.

#### **4.1.8.3 Shrnutí zjištěných optimálních podmínek**

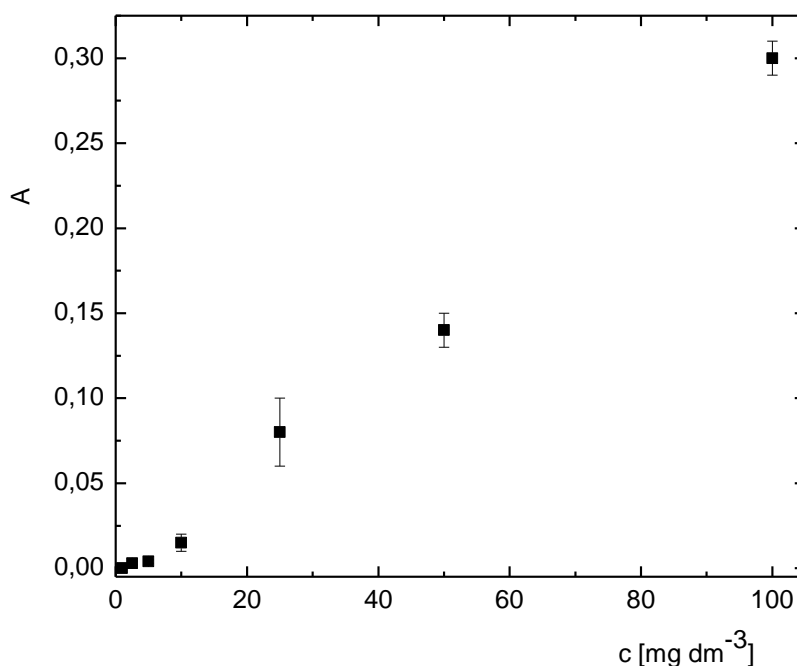
Pomocí výše uvedených experimentů byly zjištěny optimální hodnoty pro generování těkavé specie zlata s využitím bezmembránové elektrolytické cely s vloženou platinovou katodou ve tvaru žlábků. Souhrnně jsou tyto parametry uvedeny v Tab. 4.3.

Tab. 4.3 Optimální parametry elektrochemického generování těkavé specie zlata

Parametr	Hodnota
Generační proud [A]	2,0
Průtoková rychlost nosného plynu před celou [ $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ]	75
Průtoková rychlost nosného plynu za celou [ $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ]	40
Průtoková rychlost elektrolytu [ $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ]	2,5

#### **4.1.8.4 Kalibrační závislost**

Po zjištění optimálních podmínek pro elektrochemické generování těkavé formy zlata, které jsou pro přehlednost uvedeny v Tab. 4.3, byla proměřena kalibrační závislost pro roztoky zlata o koncentraci 1,0; 2,5; 5,0; 10; 25; 50 a  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ . Použitý elektrolyt byla kyselina dusičná o koncentraci  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ . Kalibrační závislost je zobrazena na Obr 4.13.



Obr. 4.13 Kalibrační závislost

$$v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArI} = 40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArII} = 75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, I = 2,0 \text{ A},$$

$$c_{el.} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$$

#### 4.1.8.5 Základní charakteristiky měření

Zde jsou shrnuty základní charakteristiky elektrochemického generování těkavé specíe zlata. Získány byly následujícím způsobem. Ze základní linie bylo odečteno deset hodnot, ze kterých byla vypočtena směrodatná odchylka a následně mez detekce a stanovitelnosti (k výpočtu byly použity vztahy, které jsou uvedeny v Oddíle 2.9). Tyto hodnoty jsou spolu s citlivostí, opakovatelností a korelačním koeficientem souhrnně uvedeny v Tab. 4.4.

Při porovnání limitu detekce, který byl získán pro Pt plíšek, s limitem detekce získaným pro platinový drátek například pro celu M (viz Tab. 4.2), je patrné, že nižšího detekčního limitu bylo dosaženo při použití katody ve tvaru plíšku. Výhodou tohoto tvaru elektrody je, že má větší povrch. Protože bylo dosaženo nižšího limitu, je možné použít tuto elektrodu pro analýzu roztoků zlata o nižší koncentraci.

Tab. 4.4 Základní charakteristiky měření

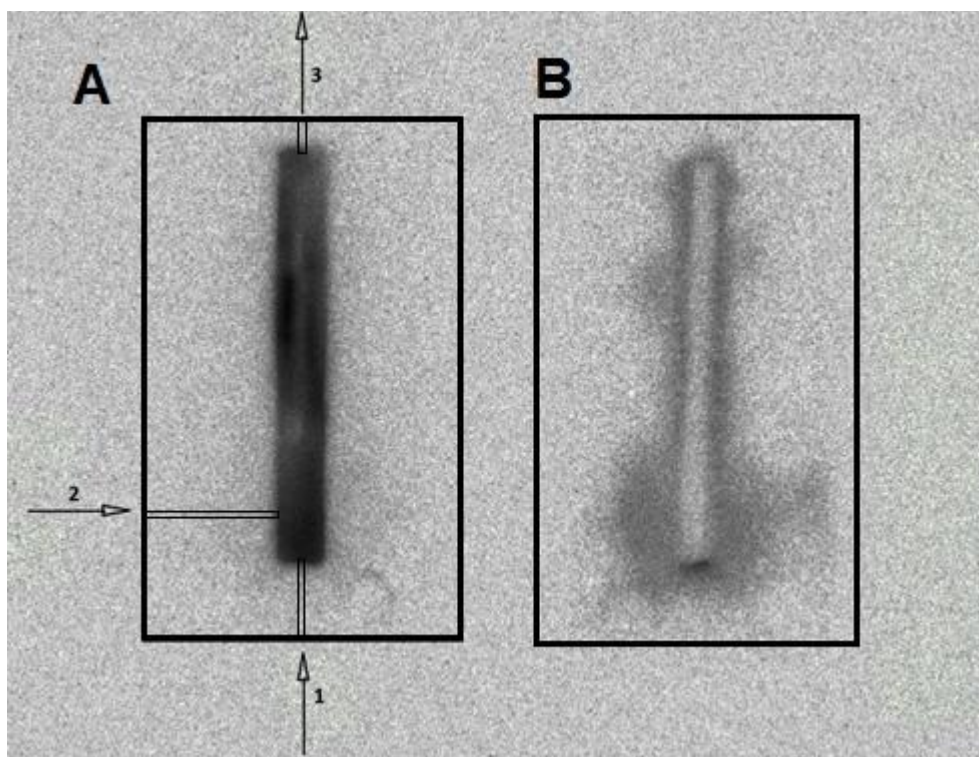
Parametr	Hodnota
LOD [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]	0,812
LOQ [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]	2,71
Opakovatelnost [%]	7,18
Citlivost [ $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$ ]	$3 \cdot 10^{-3}$
Korelační koeficient	0,9936

#### 4.1.9 Experimenty s radioaktivním izotopem Au

V další části práce byla pozornost věnována experimentům s radioaktivním izotopem zlata  $^{198}\text{Au}$ . Na základě těchto experimentů byla zjišťována účinnost elektrochemického generování těkavé specíe zlata a zároveň byla sledována prostorová distribuce analytu v elektrolytické cele. Experimentální aparatura byla prakticky totožná s aparaturou používanou při předchozím elektrochemickém generování; její odlišnosti jsou popsány v experimentální části (str. 30). Tamtéž je detailně popsán postup experimentu. Pro zjištění účinnosti generování byla použita cela M, protože při jejím použití byl získán stabilnější signál ve srovnání s druhou bezmembránovou celou. Počáteční pracovní podmínky byly nastaveny na hodnoty: průtoková rychlost elektrolytu  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu zaváděného před elektrolytickou celu  $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu zaváděného za elektrolytickou celu  $95 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , velikost generačního proudu 1,5 A. Kyselina chlorovodíková o koncentraci  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  byla použita jako elektrolyt. Pracovní roztok zlata byl o koncentraci  $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$  a do tohoto roztoku bylo přidáno  $0,350 \text{ cm}^3$  radioizotopu zlata  $^{198}\text{Au}$ . Byl proveden jeden experiment s třemi po sobě jdoucími opakováními, následně byla elektrolytická cela rozebrána a proměřeny jednotlivé části aparatury.

Ze získaných měření bylo zjištěno, že při všech třech opakování docházelo k nežádoucímu úniku zlata do odpadu (v jednotlivých stanoveních to bylo 88%, 96% a 92 %), aniž by se přeměnilo na těkavou specii, která by mohla být zachycena v kolonkách za separátorem fází. Pouze 0,21; 0,22 a 0,22 % podílu zlata bylo přeměněno na těkavou specii zachycenou v kolonkách. Zbylých (po všech třech opakováních) cca 11 % značeného izotopu zlata bylo nalezeno na povrchu platinových

elektrod (na katodě 10,8 %, na anodě 0,2 %). Na katodě se postupně vyredukovala vrstvička kovového Au, což bylo pozorováno zde i v předchozích experimentech změnou barvy platinové elektrody. Další část (cca 4 %) byla nalezena v separátoru fází po provedení výluhu pomocí lučavky královské. V přívodní i odpadní hadičce a na spojkách bylo nalezeno do 1% aktivity. Vzhledem k tomu, že by celkový součet naměřených aktivit měl být roven  $3 \times 100\%$  (provedeny tři opakování) a ve skutečnosti byl v součtu dán cca 297 %, bylo předpokládáno, že určitá frakce zlata by mohla být přeměněna a sorbována v elektrodovém prostoru elektrolytické cely. Proto bylo provedeno autoradigrafické měření, jehož výsledek je vidět na Obr. 4.14. Tento předpoklad byl tedy potvrzen a na teflonovém bloku (na rozdíl od krycí části z plexiskla) byla nalezena nezanedbatelná aktivita. Nicméně ze zjištěných výsledků vyplynulo, že účinnost elektrochemického generování těkavé specíe zlata měřená uvedeným způsobem je velmi nízká.



Obr. 4.14 Autografické měření cely M

*A: teflonové tělo s elektrodovým prostorem, B: krycí část z plexiskla*

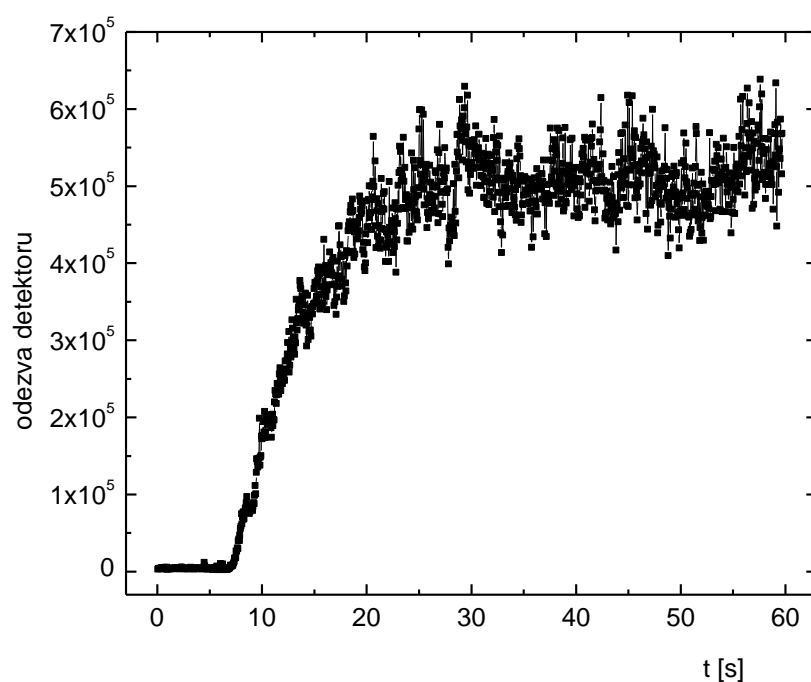
*1 – přívod elektrolytu II, 2 – přívod elektrolytu I, 3 – odvod do separátoru*

#### 4.1.10 Elektrochemické generování s detekcí ICP-MS

V dalším kroku bylo přistoupeno ke spojení elektrochemického generování těžké specíe zlata s detekcí ICP-MS, a to za účelem zvýšit citlivost stanovení oproti detekci metodou AAS. K měření byla použita elektrolytická cela M. Pracovní podmínky generování byly následující: velikost generačního proudu 1,5 A, průtoková rychlost elektrolytu  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu přiváděného před celu  $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu přiváděného za celu  $95 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Pracovní podmínky nastavené na přístroji: podmínky plazmy – vysokofrekvenční budící generátor 1,6 kW, analytická zóna 7 mm, průtok nosného plynu  $0,6 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ , zmlžovací pumpa  $0,1 \text{ ot s}^{-1}$ , průtok zředovacího plynu  $0,55 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; oktopólové podmínky – rozsah hmotnostního spektra 126 amu, vysokofrekvenční pole 190 V; parametry detektoru – napětí analogového módu 1732 V, napětí pulsního módu 1031 V. Pracovní roztok zlata pro elektrochemické generování byl použit o koncentraci  $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , pracovní roztok zlata pro zmlžování byl použit o koncentraci  $10 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ . Jako elektrolyt byla použita 2,0% kyselina dusičná (což odpovídá koncentraci  $0,32 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

Nejdříve bylo provedeno přímé zmlžování roztoku zlata k vytvoření představy o velikosti odezvy samotného pracovního roztoku Au bez zařazeného kroku elektrochemického generování. K tomuto experimentu byl použit roztok zlata o koncentraci  $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ . Získaná odezva byla  $5 \cdot 10^6 \text{ CPM}$ . Poté bylo spojeno elektrochemické generování s přístrojem ICP-MS a byl proměřen pracovní roztok zlata o stejné koncentraci. Získaný signál měl hodnotu  $5,01 \cdot 10^5 \text{ CPM}$ , tedy přibližně desetinovou při srovnání s přímým zmlžováním. Na Obr. 4.15 je zobrazen záznam tohoto měření.

Na závěr bylo vyzkoušeno, zda bude mít na signál vliv, pokud mezi separátor fází a vstup do ICP-MS bude vložen filtr, který by zachytil případný aerosol. Experiment byl proveden za podmínek, které jsou uvedeny v oddíle 4.1.10. Signál, který byl v tomto experimentu získán, byl tak nízký, že by mohl být považován za šum.

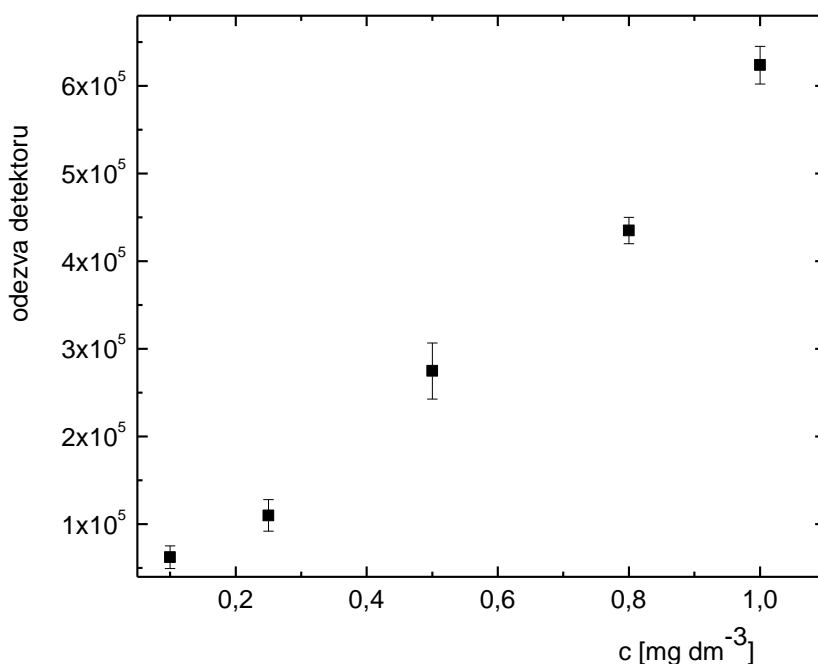


Obr. 4.15 Elektrochemické generování těkavé specíe Au s detekcí ICP-MS

$$v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{Arl} = 25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{AHI} = 95 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, I = 1,5 \text{ A}, c_{el} = 2\%, \\ c_{Au} = 1,0 \text{ mg dm}^{-3}$$

#### 4.1.10.1 Kalibrační závislost

Následně byla proměřena kalibrační závislost. Za podmínek stejných jako v předchozím měření byly proměřeny roztoky zlata o koncentraci 0,1; 0,25; 0,5; 0,8 a 1,0 mg dm<sup>-3</sup>. Elektrolytem byla 2,0% kyselina dusičná. Kalibrační závislost je zobrazena na Obr. 4.16. Základní charakteristiky jsou uvedeny v Tab. 4.5.



Obr. 4.16 Kalibrační závislost elektrochemického generování s detekcí ICP-MS

$$v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArI} = 25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArII} = 95 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, I = 1,5 \text{ A}, c_{el.} = 2\%$$

#### 4.1.10.2 Základní charakteristiky elektrochemického generování s detekcí ICP-MS

Z předešlých experimentů byly vyhodnoceny základní charakteristiky elektrochemického generování těkavé specíe zlata s detekcí ICP-MS, které jsou v této kapitole uvedeny. K výpočtu byly použity vztahy, které jsou uvedeny v Oddíle 2.9. Tyto hodnoty jsou spolu s citlivostí, opakovatelností a korelačním koeficientem souhrnně uvedeny v Tab. 4.5.

Porovnáním získané meze detekce s mezí detekce, která byla získána pro stejné experimentální uspořádání, kde jako detekční technika byla použita AAS (Tab. 4.2), je patrný výrazně nižší LOD získaný pro detekční techniku ICP-MS. Je tedy možné analyzovat vzorky zlata o výrazně nižší koncentraci, pokud se metoda elektrochemického generování spojí s detekční technikou ICP-MS. Nicméně i takto získaná citlivost elektrochemického generování těkavé specíe zlata je nižší než v případě přímého zmlžování.



Tab. 4.5 Základní charakteristiky elektrochemického generování s detekcí ICP-MS

Parametr	Hodnota
LOD [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]	0,041
LOQ [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]	0,14
Opakovatelnost [%]	7,18
Citlivost [ $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$ ]	$61 \cdot 10^3$
Korelační koeficient	0,993

#### 4.1.10.3 Posouzení elektrochemického generování

Posledním experimentem provedený v zapojení s detekcí ICP-MS byl experiment, jehož účelem bylo zjistit, zda při probíhající elektrolyze v elektrolytické cele nedochází pouze k rozprašování roztoku Au a jeho následné detekci v systému ICP-MS (případně v AAS). Pro toto měření byl využit jeden roztok obsahující pouze zlato a druhý roztok obsahující současně zlato, barium a stroncium, vše o koncentraci  $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ . Další dva prvky byly vybrány z důvodu, že netvoří těkavé specie (nebyly u nich doposud prokázány při elektrochemickém ani chemickém generování). Elektrolytem byla opět pro ICP-MS 2,0% kyselina dusičná. Pro experiment byla využita cela M. Pracovní podmínky byly nastaveny na hodnoty, které jsou uvedené v oddíle 4.1.10.

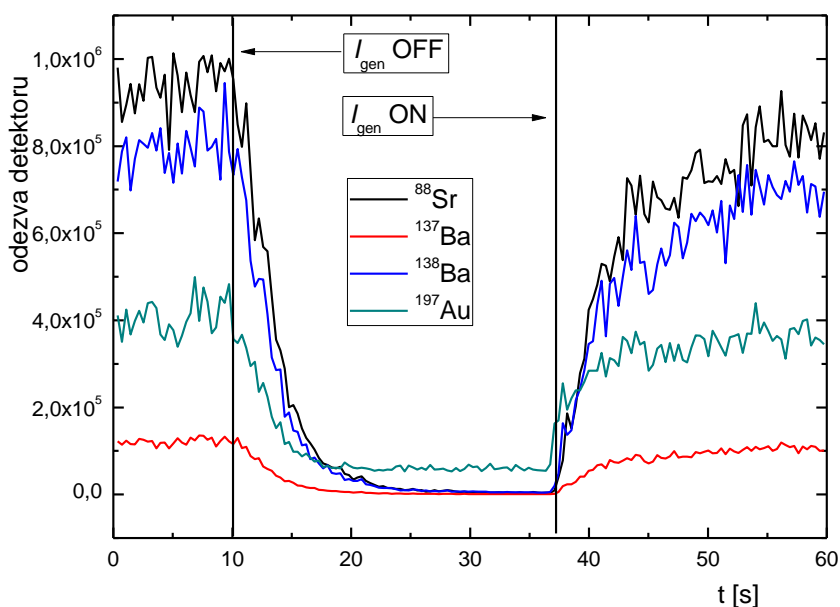
Závislosti získané při elektrochemickém generování roztoku samotného zlata a roztoku obsahující směs analytů byly porovnány s přímým zmlžováním těchto roztoků v ICP-MS. V Tab. 4.6 jsou uvedeny hodnoty signálu, které byly získány pro zmlžování zlata, baria a stroncia a které byly získány pro elektrochemické generování těchto prvků. Z posouzení těchto hodnot byl vyvozen závěr, že při elektrochemickém generování těkavé specie zlata pomocí bezmembránové elektrolytické cely nevzniká těkavá specie zlata, ale dochází pouze k rozprášení pracovního roztoku. Účinnost rozprášení roztoku zlata pomocí elektrochemického generování je stejná jako účinnost přímého zmlžování.

Na obr. 4.17 je znázorněna situace, kdy byl v průběhu generování všech třech zmíněných prvků vypnut generační proud (v 10. sekundě) a následně opět zapnut (v 37. sekundě). Je patrné, že při vypnutí generačního proudu klesly signály všech tří prvků prakticky k nule.

Tab. 4.6 Porovnání hodnot signálu

	Zmlžování [CPM]	Elektrochemické generování [CPM]
$^{88}\text{Sr}$	$1,960 \pm 0,077 \cdot 10^8$	$9,10 \pm 0,69 \cdot 10^5$
$^{137}\text{Ba}$	$2,330 \pm 0,086 \cdot 10^7$	$1,17 \pm 0,095 \cdot 10^5$
$^{138}\text{Ba}$	$1,499 \pm 0,056 \cdot 10^8$	$7,59 \pm 0,653 \cdot 10^5$
$^{197}\text{Au}$	$6,758 \pm 0,26 \cdot 10^7$	$3,85 \pm 0,335 \cdot 10^5$
$^{197}\text{Au} / ^{88}\text{Sr}$	$0,34 \pm 0,1$	$0,42 \pm 0,2$
$^{197}\text{Au} / ^{137}\text{Ba}$	$2,9 \pm 0,01$	$3,28 \pm 0,02$
$^{197}\text{Au} / ^{138}\text{Ba}$	$0,45 \pm 0,06$	$0,51 \pm 0,1$

Jak je z tabulky patrné, poměr mezi signálem zlata a stronciem (bariem) se při elektrochemickém generování mírně zvětšil (o 19,05 % v porovnání se stronciem a o 11,59 % v porovnání s bariem). Uvedené navýšení je ale příliš malé na to, aby bylo možné usuzovat o možnostech generování konkrétní těkavé formy zlata.



Obr. 4.17 Porovnání elektrochemického generování Au, Sr a Ba s detekcí ICP-MS

$$v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArI} = 25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{AaI} = 95 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, I = 1,5 \text{ A}, c_{el} = 2\%$$

$$c_{Au} = 1,0 \text{ mg dm}^{-3}, I_{gen} \text{ OFF} = t \text{ 10 s}, I_{gen} \text{ ON} = t \text{ 37 s}$$

## 4.2 Elektrochemické generování těkavé specíe stříbra

Druhým analytem, kterému byla věnována pozornost, bylo stříbro. Na začátku měření byly opět provedeny experimenty za účelem zjištění možností elektrochemického generování těkavé specíe stříbra pomocí bezmembránové elektrolytické cely. Orientační měření bylo provedeno za použití platinových elektrod a za následujících podmínek: velikost generačního proudu byla volena z rozmezí 0,5 – 1,5 A, průtoková rychlost elektrolytu  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu přiváděného do proudu elektrolytu před bezmembránovou elektrolytickou celu  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu přiváděného za celu  $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , teplota atomizace  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ . Použitý modelový roztok stříbra byl o koncentraci  $50 \text{ mg dm}^{-3}$ . Jako elektrolyt byla zvolena kyselina dusičná o koncentraci  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ . Získané hodnoty signálu se pohybovaly v rozmezí 0,005 – 0,010.

Ačkoliv získaný signál nebyl vysoký, bylo dokázáno, že je možné metodou AAS s křemenným atomizátorem detekovat volné atomy stříbra po předchozím elektrochemickém generování těkavé specíe stříbra. Následně byly optimalizovány pracovní parametry, které mají vliv na velikost absorpčního signálu. Mezi tyto parametry patří druh elektrolytu, průtoková rychlost elektrolytu, průtoková rychlost nosného plynu, generační proud. Stejně jako u elektrochemického generování těkavých specií zlata byly i v tomto případě provedeny optimalizace pro obě bezmembránové elektrolytické cely (rozměry cel jsou uvedeny v Tab. 3.1). Při výběru vhodného elektrolytu byla použita cela M. Pro všechna optimalizační měření byl použit roztok stříbra o koncentraci  $50 \text{ mg dm}^{-3}$ .

### 4.2.1 Volba elektrolytu

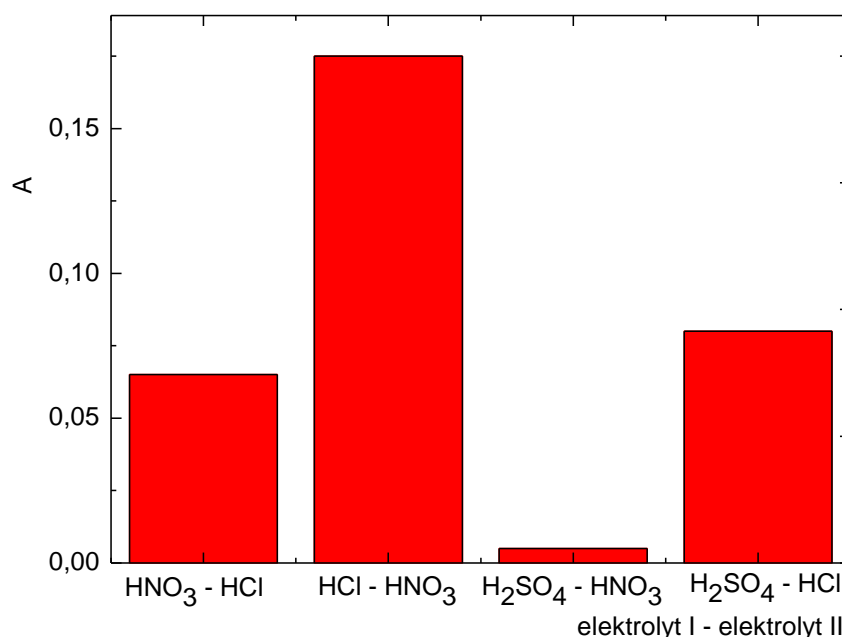
Jak již bylo uvedeno výše, přítomný elektrolyt zajišťuje vodivé spojení mezi katodou a anodou. Proto byla proměřena závislost signálu na použitém elektrolytu. Jako elektrolyt byly vybrány kyseliny dusičná, sírová a chlorovodíková, všechny o koncentraci  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ . Pracovní podmínky byly nastaveny na hodnoty: průtoková rychlost elektrolytu  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu přiváděného před elektrolytickou celu  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu přiváděného za celu  $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , generační proud byl vybrán z rozmezí 0,5 – 1,5 A.

Bylo zjištěno, že všechny kyseliny jsou použitelné až do proudu 1,5 A.

Při měření s kyselinou chlorovodíkovou byl získán výrazně lepší signál ( $0,125 \pm 0,01$ ) než pro kyselinu dusičnou ( $0,012 \pm 0,001$ ) a kyselinu sírovou ( $0,010 \pm 0,002$ ).

#### 4.2.1.1 Použití elektrolytů různého složení

Rovněž bylo vyzkoušeno, jak se změní signál, pokud budou použity dva různé elektrolyty. Vybrány byly následující dvojice [elektrolyt I – elektrolyt II]: [ $\text{HNO}_3$  –  $\text{HCl}$ ], [ $\text{HCl}$  –  $\text{HNO}_3$ ], [ $\text{H}_2\text{SO}_4$  –  $\text{HNO}_3$ ], [ $\text{H}_2\text{SO}_4$  –  $\text{HNO}_3$ ] a [ $\text{H}_2\text{SO}_4$  –  $\text{HCl}$ ]. Roztok označený jako „elektrolyt I“ byl čistým roztokem kyseliny, roztok značený jako „elektrolyt II“ byl roztok kyseliny obsahující analyt. Koncentrace všech elektrolytů byla vždy  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ . Pracovní podmínky byly nastaveny na hodnoty: generační proud  $1,5 \text{ A}$ , průtoková rychlost elektrolytů  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu přiváděného před celu  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu přiváděného za celu  $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Modelový roztok stříbra byl použit o koncentraci  $50 \text{ mg dm}^{-3}$ . Vzniklá závislost je zobrazena na Obr. 4.18.



Obr. 4.18 Závislost absorbance na elektrolytu různého složení

$$v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArI} = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArII} = 70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, c_{el} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3},$$

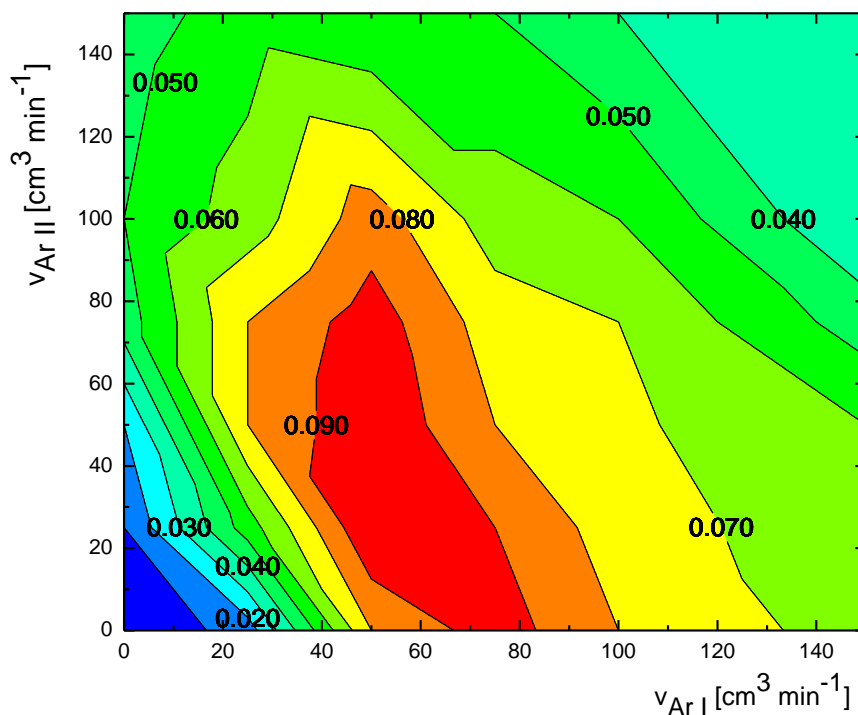
$$I = 1,5 \text{ A}, c_{Ag} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$$

Ze závislosti je patrné, že nejvyššího signálu bylo dosaženo při použití kyseliny chlorovodíkové jako elektrolytu I a kyseliny dusičné jako elektrolytu II. Pravděpodobně je to způsobeno tím, že plynný chlór, který vzniká během elektrolýzy na anodě, napomáhá k uvolnění těkavé specíe stříbra z kapalně do plynné fáze. V opačném případě, kdy roztok stříbra byl obsažen v kyselině chlorovodíkové, je signál podstatně nižší. Stříbro, které patří do I. třídy kationtů, se s kyselinou chlorovodíkovou sráží (při 25 °C je  $K_s = 1,6 \cdot 10^{-10}$ ). Je tak třeba brát v úvahu, že do bezmembránové elektrolytické cely byl pak čerpán roztok, ve kterém byla koncentrace stříbrných iontů výrazně nižší, a patrně z již vzniklého chloridu stříbrného nebylo možné generovat těkavou formu stříbra. Jelikož byl signál získaný pro dvojici [HCl – HNO<sub>3</sub>] nejvyšší a dostatečně stabilní, byla tato kombinace vybrána jako optimální pro elektrochemické generování těkavé specíe stříbra a pokud není uvedeno jinak, byla tato kombinace elektrolytů používána ve všech dalších experimentech.

#### 4.2.2 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

V této části jsou uvedeny výsledky optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu. Optimalizovány byly obě průtokové rychlosti nosného plynu. Obvykle bylo pro jednu konstantní průtokovou rychlost nosného plynu přiváděného před elektrolytickou celu provedeno několik měření s měnícími se rychlostmi nosného plynu přiváděného za elektrolytickou celu. Během měření byly pracovní parametry nastaveny na následující hodnoty: velikost generačního proudu 1,0 A, rychlost průtoku elektrolytů 2,5 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Koncentrace elektrolytů byla 1,0 mol dm<sup>-3</sup>, kyselina chlorovodíková byla použita jako elektrolyt I a kyselina dusičná byla použita jako elektrolyt II. Modelový roztok stříbra byl použit o koncentraci 50 mg dm<sup>-3</sup>. Průtoková rychlost nosného plynu byla volena z intervalu 0 – 120 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Všechny získané závislosti jsou spojené, pro celu M jsou zobrazené v Obr. 4.19, pro celu V jsou zobrazené v Obr. 4.20.

## a) cela M

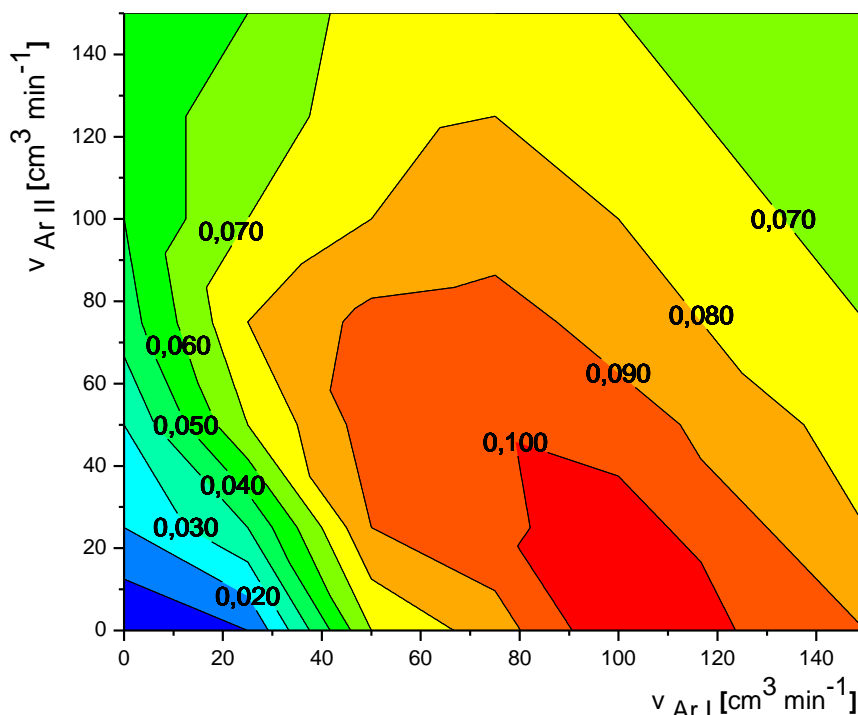


Obr. 4.19 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu pro celu M

$$v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, I = 1 \text{ A}, c_{el} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}, c_{Ag} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$$

Z grafu je patrné, že maximálního absorpčního signálu je dosaženo v intervalu  $40 - 80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  pro průtokovou rychlost nosného plynu zapojeného před elektrolytickou celu a  $0 - 90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  pro průtokovou rychlost nosného plynu zapojeného za elektrolytickou celu. Jako optimální hodnoty byly vybrány průtoková rychlost nosného plynu přiváděného před elektrolytickou celu  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  a průtoková rychlost nosného plynu přiváděného za elektrolytickou celu  $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , jelikož získaný signál byl stabilnější v porovnání s ostatními hodnotami, které se pohybují v ploše maxima.

## b) cela V



Obr. 4.20 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu pro celu V

$$v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, I = 1,0 \text{ A}, c_{el} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}, c_{Ag} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$$

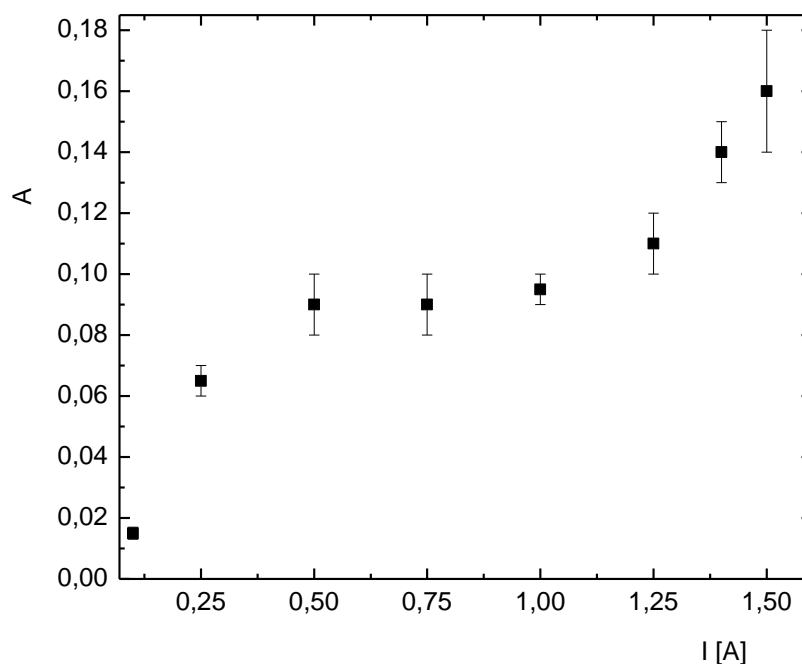
V grafu je patrná oblast maxima, která je na ose x ohraničena intervalem 90 – 120  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$  (platí pro průtokovou rychlost nosného plynu zapojeného před celu) a na ose y je ohraničena intervalem 0 – 50  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$  (platí pro průtokovou rychlost nosného plynu zapojeného za celu). Jako optimální byla vybrána hodnota 50  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , a to jak pro nosný plyn přiváděný před elektrolytickou celu, tak pro nosný plyn přiváděný za elektrolytickou celu. Při tomto zapojení byl nízký šum a signál byl stabilnější v porovnání s ostatními měřeními.

### 4.2.3 Optimalizace generačního proudu

Dalším z optimalizovaných parametrů byla velikost generačního proudu. Tato optimalizace byla opět provedena pro obě bezmembránové elektrolytické cely. Modelový roztok stříbra byl použit o koncentraci 50  $\text{mg dm}^{-3}$ . Koncentrace elektrolytů byla 1,0  $\text{mol dm}^{-3}$ , kyselina chlorovodíková jako elektrolyt I a kyselina dusičná byla použita jako elektrolyt II.

### a) cela M

U bezmembránové elektrolytické cely označené jako cela M byly pracovní parametry nastaveny na hodnoty: průtoková rychlost elektrolytů  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu přiváděného do proudu elektrolytu před elektrolytickou celu  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu přiváděného za celu  $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Závislost absorpance na velikosti generačního proudu je na Obr. 4.21.



Obr. 4.21 Závislost absorpčního signálu na velikosti generačního proudu pro celu M

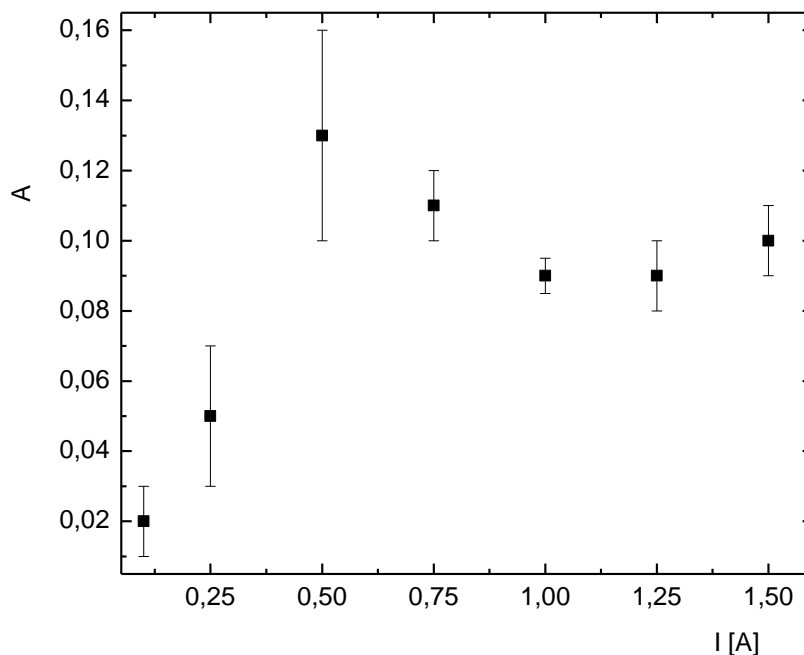
$$v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArI} = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArII} = 25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, c_{el} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}, \\ c_{Ag} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$$

Z obrázku je vidět, že se vzrůstajícím generačním proudem se zvyšuje množství těkavé specíe stříbra. Maxima dosahuje závislost při hodnotě 1,5 A. Za tohoto nastaveného proudu se elektrolyt silně zahřívá, proto nebyl zvolen jako optimální. Jako optimální byla zvolena hodnota 1,0 A jelikož se při ní elektrolyt nezahřívá a signál byl dostatečně stabilní.



### b) cela V

Pro tuto elektrolytickou celu byly pracovní podmínky následující: průtoková rychlost nosného plynu přiváděného před elektrolytickou celu  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu přiváděného za elektrolytickou celu  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost elektrolytů  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Grafické znázornění závislosti absorpčního signálu na velikosti generačního proudu je na Obr. 4.22.



Obr. 4.22 Závislost absorpčního signálu na velikosti generačního proudu pro celu V

$$v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArI} = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArII} = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, c_{el} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}, \\ c_{Ag} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$$

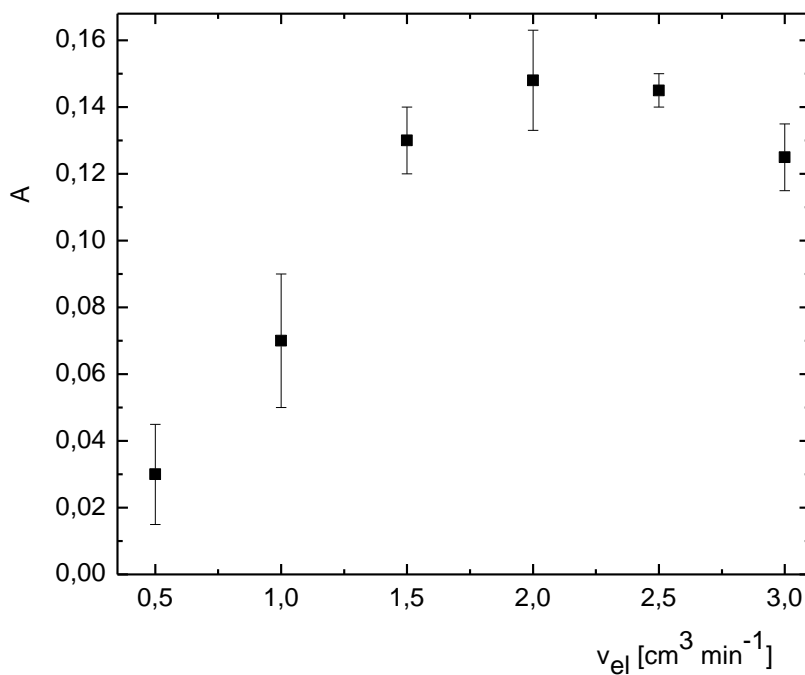
Ze získané závislosti je patrné, že nejvyššího signálu bylo dosaženo pro nastavený proud 0,5 A. Signál byl ale nestabilní, což je patrné ze směrodatné odchylky. Ačkoliv byla hodnota absorpčního signálu při nastavení generačního proudu 1,0 A nižší v porovnání s ostatními hodnotami, signál byl výrazně stabilnější. Proto byla tato hodnota vybrána jako optimální.

#### 4.2.4 Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytů

Posledním optimalizovaným pracovním parametrem byla průtoková rychlost elektrolytů. Tento parametr byl optimalizován pro obě bezmembránové elektrolytické cely. Pracovní roztok stříbra byl použit o koncentraci  $50 \text{ mg dm}^{-3}$ , roztoky elektrolytů byly použity o koncentraci  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ .

##### a) cela M

Pro tento experiment byly nastaveny pracovní podmínky na hodnoty: velikost generačního proudu  $1,0 \text{ A}$ , průtoková rychlost nosného plynu zaváděného před elektrolytickou celu  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu zaváděného za elektrolytickou celu  $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Hodnota průtokové rychlosti elektrolytů byla vybírána z intervalu  $0,5 - 3,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Vzniklá závislost absorpčního signálu na průtokové rychlosti elektrolytů je zobrazena na Obr. 4.23.



Obr. 4.23 Závislost absorpčního signálu na průtokové rychlosti elektrolytů pro celu M

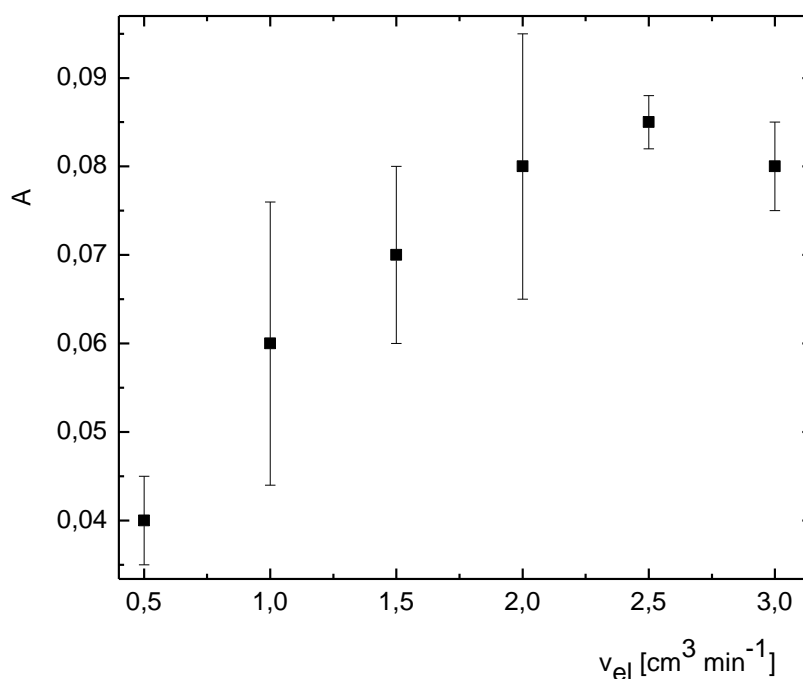
$$v_{ArI} = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArII} = 25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, c_{el} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}, I = 1,0 \text{ A},$$

$$c_{Ag} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$$

Z grafu je vidět, že se zvyšující se průtokovou rychlostí elektrolytů se zvyšuje signál, což je v souladu s předpokladem, že se zvyšující se průtokovou rychlostí elektrolytu se zvyšuje i množství přiváděného analytu k povrchu elektrody. Klesající tendence u hodnoty  $3,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  může být způsobena tím, že se snižuje doba kontaktu elektrolytu obsahující analyt s povrchem katody a tato doba už je nedostatečná k přeměně veškerého analytu na těkavou specii. Jako optimální byla zvolena hodnota  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , kdy byla získána maximální odezva přístroje.

### b) cela V

Měření probíhalo za nastavených pracovních podmínek: průtoková rychlost nosného plynu zaváděného před elektrolytickou celu  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu zaváděného za elektrolytickou celu  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , velikost generačního proudu  $1,0 \text{ A}$ . Získaná závislost signálu na průtokové rychlosti elektrolytů je na Obr. 4.24.



Obr. 4.24 Závislost absorpčního signálu na průtokové rychlosti elektrolytů pro celu V

$$v_{AII} = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{AIII} = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, c_{el} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}, I = 1,0 \text{ A},$$

$$c_{Ag} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$$

V grafu je patrný nárůst absorpčního signálu do rozmezí  $2,0 - 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , kde křivka dosahuje svého maxima. Souhlasí to s předpokladem, který je uveden u stejné závislosti u předešlé elektrolytické cely. Se vzrůstající průtokovou rychlostí elektrolytu se zvyšuje látkové množství analytu přiváděného do elektrolytické cely. Pokles na křivce opět značí nedostatečný čas potřebný k přeměně analytu. Optimální hodnota byla zvolena  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

#### 4.2.5 Shrnutí optimálních podmínek měření

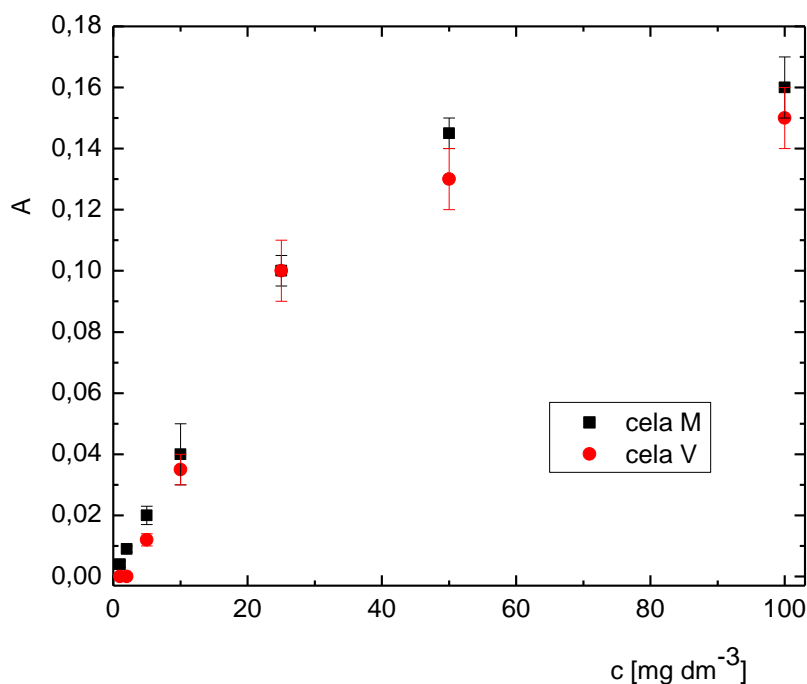
Pro obě bezmembránové elektrolytické cely byly optimalizovány pracovní parametry, a to průtoková rychlost nosného plynu zaváděného před a za elektrolytickou celu, velikost generačního proudu a průtoková rychlost elektrolytů. Zjištěné optimální hodnoty jsou uvedeny v Tab. 4.7.

Tab. 4.7 Optimální podmínky pro elektrochemické generování těkavé specíe stříbra

Parametr	Hodnota	
	Cela M	Cela V
Průtoková rychlost nosného plynu zaváděného před celu [ $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ]	50	50
Průtoková rychlost nosného plynu zaváděného za celu [ $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ]	25	50
Průtoková rychlost elektrolytů [ $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ]	2,5	2,5
Generační proud [A]	1,0	1,0

#### 4.2.6 Proměření kalibrační závislosti

Po zjištění optimálních parametrů pro generování těkavé specíe stříbra, které jsou z důvodu přehlednosti uvedeny v Tab. 4.7, byla proměřena kalibrační závislost. Koncentrace kalibračních roztoků stříbra byly 1,0; 2,0; 5,0; 10, 25, 50 a  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ . Roztok označený jako „elektrolyt I“ byl čistým roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ , roztok značený jako „elektrolyt II“ byl roztok kyseliny dusičné o koncentraci  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ , který obsahoval analyt o příslušné koncentraci. Závislost absorbance na koncentraci roztoku stříbra změřená pro obě elektrolytické cely je zobrazena na Obr. 4.25, lineární úsek závislostí je zvlášť zobrazen na Obr. 4.26.



Obr. 4.25 Kalibrační závislost elektrochemického generování těkavé formy stříbra

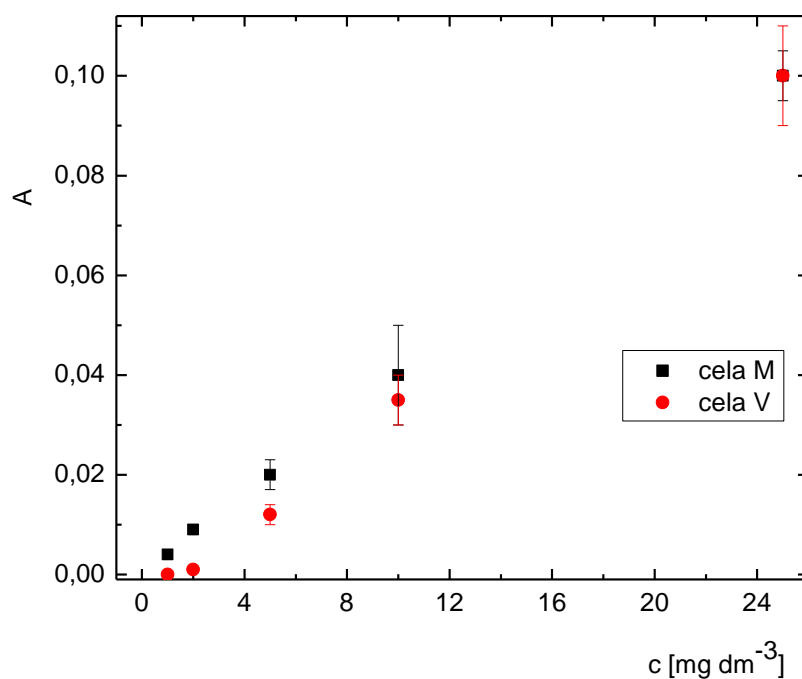
$$v_{ArI} = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{ArII} = 25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} (\text{pro celu V } v_{ArI} = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}),$$

$$c_{el.} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}, I = 1,0 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

#### 4.2.7 Shrnutí základních charakteristik

Zde jsou shrnuty základní charakteristiky elektrochemického generování těkavé specíe stříbra. Zjištěny byly následujícím způsobem: ze základní linie bylo odečteno deset hodnot, ze kterých byla vypočtena směrodatná odchylka a následně mez detekce a stanovitelnosti. Tyto hodnoty jsou spolu s citlivostí, opakovatelností a korelačním koeficientem souhrnně uvedeny v Tab. 4.8.

Ze získaných hodnot je patrné, že pro elektrochemické generování těkavé specíe stříbra je vhodnější použít bezmembránovou elektrolytickou celu M, která má užší elektrodový prostor. Pro tuto celu byl získán poloviční limit detekce oproti cele V, a proto by mohla být bezmembránová cela označená jako cela M použita pro analýzu vzorků o nižší koncentraci stříbra.



Obr. 4.26 Lineární úsek kalibrační závislosti

pracovní podm. cely M:  $v_{ArI} = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ,  $v_{ArII} = 25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  (pro celu V  
 $v_{ArII} = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ),  $c_{el} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $I = 1,0 \text{ A}$ ,  $v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ,  
 $c_{Ag} = 1 - 25 \text{ mg dm}^{-3}$

Tab. 4.8 Souhrn základních charakteristik

Parametr	Hodnota	
	Cela M	Cela V
LOD [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]	0,20	0,39
LOQ [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]	0,65	1,30
Opakovatelnost [%]	7,33	7,07
Citlivost [ $\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}$ ]	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Korelační koeficient	0,745	0,764

## Závěr

V předkládané diplomové práci bylo testováno, zda je možné využít bezmembránovou elektrolytickou celu pro generování těkavých specií zlata a stříbra, ve spojení s detekcí QT-AAS. Pro práci byly v laboratoři navrženy a zkonstruovány dvě bezmembránové elektrolytické cely, které se lišily svými rozměry. Jako detekční technika byla použita atomová absorpční spektrometrie.

Významnou částí diplomové práce bylo nalezení optimálních hodnot pracovních parametrů, při nichž by bylo dosaženo nejvyšší citlivosti. Optimalizační měření byla provedena pro obě bezmembránové elektrolytické cely.

Pro elektrochemické generování těkavé specie zlata bylo zjištěno, že jediným vhodným katodovým materiálem je platina. Experimenty, které byly prováděny za účelem nalezení vhodného elektrolytu, ukázaly, že nejvyšší absorpčního signálu je dosaženo za použití kyseliny chlorovodíkové nebo kyseliny dusičné. Proto byla optimalizační měření provedena pro oba elektrolyty. Optimální hodnoty generačního proudu, průtokové rychlosti nosného plynu a průtokové rychlosti elektrolytu jsou uvedeny v Tab. 4.1. Po zjištění optimálních pracovních podmínek byla proměřena kalibrační závislost stanovení těkavé specie zlata a byly zjištěny parametry, které jsou specifické pro elektrochemické generování těkavé specie zlata. Meze detekce a stanovitelnosti získané pro obě bezmembránové elektrolytické cely za použití elektrolytu kyseliny chlorovodíkové a dusičné jsou souhrnně uvedeny v Tab. 4.2. Porovnáním dosažených hodnot je patrné, že nejnížší hodnoty LOD bylo získáno při použití cely M a kyseliny chlorovodíkové, tedy  $1,61 \text{ mg dm}^{-3}$ .

Dále bylo sledováno, zda má tvar katody vliv na elektrochemické generování těkavé specie zlata. Proto byl použit platínový plíšek ohnutý do tvaru žlábků. Za použití cely V a kyseliny dusičné jako elektrolytu byly u tohoto zapojení optimalizovány hodnoty průtokové rychlosti nosného plynu, průtokové rychlosti elektrolytu i generačního proudu, které jsou uvedeny v Tab. 4.3. Poté byla proměřena kalibrační závislost a také byly zjištěny parametry charakterizující elektrochemické generování. Zjištěný LOD byl  $0,812 \text{ mg dm}^{-3}$ . Porovnáním dosaženého LOD s LOD, který byl získán pro stejný elektrolyt a celu s rozdílem, že jako elektroda byl použit platínový drátek, je zřejmá nižší hodnota pro elektrodu ve tvaru plíšku. Díky svému většímu povrchu je možné ji využít pro analýzu vzorků o nižší koncentraci.

Dále byla zkoumána účinnost elektrochemického generování těkavé formy zlata. Experimentem bylo zjištěno, že pouze 0,2 % těkavé specíe je přiváděno do atomizátoru.

Posledním experimentem pro generování těkavé specíe zlata bylo spojení bezmembránové elektrolytické cely M s detekční technikou ICP-MS. Pomocí této techniky byl stanoven LOD  $0,041 \text{ mg dm}^{-3}$ , což je o dva řády lepší než s detekcí AAS. Také bylo zkoumáno, zda dochází ke generování těkavé specíe nebo pouze k rozprašování pracovního roztoku. K tomuto účelu byly využity ještě dva analyty (Ba, Sr), u kterých je známo, že netvoří těkavé specíe. Při porovnání záznamů získaných pro elektrochemické generování spojené s ICP-MS a záznamů získaných přímým zmlžováním bylo zjištěno, že během elektrochemického generování těkavé specíe zlata s využitím bezmembránové elektrolytické cely pravděpodobně nedochází ke generování těkavé specíe, ale pouze k rozprašení pracovního roztoku zlata, i když na základě získaných výsledků by se mohlo uvažovat o malém podílu vygenerované těkavé formy zlata.

Poslední sérii experimentů tvořilo generování těkavé specíe stříbra za využití bezmembránové elektrolytické cely. Podobně jako v případě zlata byly optimalizovány hodnoty průtokové rychlosti nosného plynu, průtokové rychlosti elektrolytu a generačního proudu, které jsou uvedeny v Tab. 4.7. Následně byla proměřena kalibrační závislost a byly zjištěny charakteristické parametry elektrochemického generování těkavé specíe stříbra. Z uvedených hodnot je patrné, že u cely M bylo dosaženo polovičního LOD, tedy  $0,195 \text{ mg dm}^{-3}$  než u cely V.

Závěrem tedy lze shrnout, že všechny uvedené cíle diplomové práce byly splněny a získané poznatky významným způsobem rozšířily znalosti o elektrochemickém generování těkavých specíí přechodných kovů.



---

## Seznam literatury

- 1     Bridle, I. D.: Vapour-generation analytical chemistry: from Marsch to multimode sample-introduction system. *Analytical and Bioanalytical chemistry* **388**:4, 735–741 (2007).
- 2     Dědina, J.; Tsalev, D.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. J. Wiley. Chichester (1995).
- 3     Červený, V.; Rychlovský, P.; Netolická, J.; Šíma, J.: Electrochemical generation of mercury cold vapor and its in-situ trapping in gold-covered graphite tube atomizers. *Spectrochimica Acta Part B* **62**:3, 317–323 (2007).
- 4     Garrido, M. L.; Munoz-Olivas, R.; Camara, C.: Determination of cadmium in aqueous media by flow injection cold vapor atomic absorption spectrometry. Application to natural water samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **13**:4, 295–300 (1998)
- 5     Matoušek, T.: The efficiency of chemical vapour generation of transition and noble metals. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **388**:4, 763–767 (2007)
- 6     Denkhaus, E.; Beck, F.; Bueschler, P.; Gerhard, R.; Golloch, A.: Electrolytic hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of antimony, arsenic, selenium and tin – mechanistic aspects and figures of merit. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **370**:6, 735–743 (2001)
- 7     Červený, V.; Rychlovský, P.; Hraníček, J.; Šíma, J.: Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod. *Chemické Listy* **103**:8, 652–660
- 8     Santos da Silva, C.; Oreste, Q. E.; Nunes, A. M.; Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.: Determination of mercury in ethanol biofuel by photochemical vapor generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **27**:4, 689–694 (2012)
- 9     He, Y., Hou, X., Zheng, Ch., Sturgeon, R. E.: Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic chemistry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **388**:4, 769–774 (2007)
- 10    Arbab-Zavar, M. H.; Chamsaz, M.; Youssefi, A.; Aliakbari, M.: Electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry for determination of cadmium. *Analytica Chimica Acta* **546**:1, 126–132 (2005)

- 11 Laborda, F.; Bolea, E.; Castillo, J. R.: Tubular electrolytic hydride generator for continuous and flow injection sample introduction on atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **15**:1, 103–107 (2000)
- 12 Ding, W.-W.; Sturgeon, R. E.: Evaluation of electrochemical hydride generation for the determination of arsenic and selenium in sea water by graphite furnace atomic absorption with in situ concentration. *Spectrochimica Acta Part B* **51**:11, 1325–1334 (1996)
- 13 Ding, W.-W.; Sturgeon, R. E.: Evaluation of electrochemical hydride generation for the determination of total antimony in natural waters by electrothermal atomic absorption spectrometry with in situ concentration *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **11**:3, 225–230 (1996); CAN **124**:241463
- 14 Zhang, W.-b.; Gan, W.-e.; Lin, X.-q.: Electrochemical hydride generation atomic fluorescence spectrometry for the simultaneous determination of arsenic and antimony in Chinese medicine samples. *Analytica Chimica Acta* **539**:1–2, 335–340 (2005)
- 15 Liang, J.; Wang, Q.; Huang, B.: Electrochemical vapor generation of selenium species after online photolysis and reduction by UV-irradiation under nano TiO<sub>2</sub> photocatalysis and its application to selenium speciation by HPLC coupled with atomic fluorescence spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **381**:2, 366–372 (2005)
- 16 Bolea, E.; Laborda, F.; Castillo, J. R.; Sturgeon, R. E.: Electrochemical hydride generation for the simultaneous determination of hydride forming elements by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* **59**:4, 505–513 (2004)
- 17 Schickling, C.; Yang, J. F.; Broekaert, J. A. C.: Optimization of electrochemical hydride generation coupled to microwave-induced plasma atomic emission spectrometry for the determination of arsenic and its use for the analysis of biological tissue samples *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **11**:9, 739–745 (1996); CAN **125**:315490
- 18 Schermer, S.; Jurica, L.; Paumard, J.; Beinrohr, E.; Matysik, F.-M.; Broekaert, J. A. C.: Optimization of electrochemical hydride generation in a miniaturized electrolytic flow cell coupled to microwave-induced plasma atomic emission

- 
- spectrometry for the determination of selenium. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **371**:6, 740–745 (2001)
- 19 Bings, N. H.; Stefanka, Z.; Mallada, S. R.: Flow injection electrochemical hydride generation inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry for the simultaneous determination of hydride forming elements and its application to the analysis of fresh water samples. *Analytica Chimica Acta* **479**:2, 203–214 (2003)
- 20 Laborda, F.; Bolea, E.; Castillo, J. R.: Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **388**:4, 743–751 (2007)
- 21 Bolea, E.; Laborda, F.; Belarra, M. A.; Castillo, J. R.: Interferences in electrochemical hydride generation of hydrogen selenide. *Spectrochimica Acta Part B* **56**:12, 2347–2360 (2001)
- 22 Arbab-Zavar, M. H.; Hashemi, M.: Evaluation of electrochemical hydride generation for spectrophotometric determination of As(III) by silver diethyldithiocarbamate. *Talanta* **52**:6, 1007–1014 (2000)
- 23 Hraníček, J.; Červený, V.; Rychlovský, P.: Miniaturizace elektrolytických průtokových cel pro elektrochemické generování těkavých sloučenin v metodě AAS. *Chemické Listy* **102**:3, 200–204 (2008)
- 24 Šíma, J.; Rychlovský, P.: Konstrukce kombinované cely pro elektrochemickou generaci těkavých sloučenin v metodě AAS. *Chemické Listy* **92**:8, 676–679 (1998)
- 25 Šíma, J.; Rychlovský, P.: Electrochemical selenium hydride generation with in situ trapping in graphite tube atomizers. *Spectrochimica Acta Part B* **58**:5, 919–930 (2003)
- 26 Arbab-Zavar, M. H.; Chamsaz, M.; Youssefi, A.; Aliakbari, M.: Mechanistic aspects of electrochemical hydride generation for cadmium. *Analytica Chimica Acta* **576**:2, 215–220 (2006)
- 27 Xun L.; Jing J.; Zhenghao W.: Speciation of inorganic arsenic by electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **560**:1–2, 153–158(2006)

- 28 Hraníček, J.; Červený, V.; Rychlovský P.: Stanovení ultrastopových koncentrací selenu a arsenu v pitných vodách metodou ECHG-QFAAS. *Chemické Listy* **104**:12, 1196–1203 (2010)
- 29 Sáenz M.; Fernández L.; Domínguez J.; Alvarado J.: Electrochemical generation of volatile lead species using a cadmium cathode: Comparison with graphite, glassy carbon and platinum cathodes. *Spectrochimica Acta Part B* **71-72**, 107–111(2012)
- 30 Sáenz M.; Fernández L.; Domínguez J.; Alvarado J.: Electrochemical Generation of Lead Volatile Species as a Method of Sample Introduction for Lead Determination by Atomic Absorption Spectrometry. *Electroanalysis* **22**:23, 2842–2847 (2010)
- 31 Denkhaus, E.; Golloch, A.; Guo, X.-M.; Huang, B.: Electrolytic hydride generation (EC-HG) – a sample introduction system with some special features. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **16**:8, 870–878 (2001)
- 32 Feng, L.-Y.; Sturgeon, R. E; Lama, J. W.; D’Ulivo, A.: Insights into the mechanism of chemical vapor generation of transition and noble metals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **20**:4, 255–265 (2005)
- 33 Šíma, J.; Rychlovský, P.; Dědina, J.: The efficiency of the electrochemical generation of volatile hydrides studied by radiometry and atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* **59**:1, 125–133 (2004)
- 34 Hraníček, J.; Červený, V.; Kratzer, J.; Vobecký, M.; Rychlovský, P.: Characterization and mutual comparizon of new electrolytic cell desings for hydride generation-atomic absorption spectrometry with quartz tube atomizer using Se as model analyt and <sup>75</sup>Se as a radioactive indicator. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **27**:10, 1761–1771 (2012)
- 35 Dědina, J.: Atomové absorpční a fluorescenční detektory pro speciační analýzu založenou na generování těkavých sloučenin. In: *Inovace v atomové absorpční a fluorescenční spektroskopii*, VŠCHT Praha, Pražské analytické centrum inovací, 2007, s.105–126.
- 36 Arslan, Y.; Matoušek, T.; Kratzer, J.; Musil, S.; Benada, O.; Vobecký, M.; Ataman, O. Y.; Dědina, J.: Gold volatile compound generation: optimization,

- hr/>
- efficiency and characterization of the generated form. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **26**:4, 828–837 (2011).
- 37 Musil, S.; Kratzer, J.; Vobecký, M.; Hovorka, J.; Benada, O.; Matoušek, T.: Chemical vapor generation of silver for atomic absorption spectrometry with the multiatomizer: Radiotracer efficiency study and characterization of silver species. *Spectrochimica Acta Part B* **64**:11–12, 1240–1247 (2009)
- 38 Du, X.; Xu, S.: Flow-injection chemical vapor generating procedure for the determination of Au by atomic absorption spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **370**:8, 1065–1070 (2001)
- 39 Zang, C.; Li, Y.; Wu, P.; Jiang, Y.; Liu, Q.; Ping – Yan, X.: Effect of room-temperature ionic liquids on the chemical vapor generation of gold: Mechanism and analytical application. *Analytica Chimica Acta* **650**:1, 59–64 (2009)
- 40 Li, Z.: Studies on the determination of trace amount of gold by chemical vapour generation non-dispersive atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **21**:4, 435–438 (2006).
- 41 Pu, Q.; Liu, P.; Sun, Q.; Su, Z.: Flame Atomic Absorption Spectrometric determination of Gold and Palladium Using Microcolumn On-Line Preconcentration and Separation. *Microchimica Acta* **143**:1, 45–51 (2003)
- 42 Hassan, J.; Shamsipur, M.; Karbasi, M.-H.: Single granular activated carbon microextraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry determination for trace amount of gold in aqueous and geological samples. *Microchemical Journal* **99**:1, 93–96 (2011)
- 43 Matoušek, T.; Dědina, J.; Vobecký, M.: Continuous flow chemical vapor generation of silver for atomic absorption spectrometry using tetrahydroborate(III) reduction – system performance and assessment of the efficiency using instrumental neutron activation analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **17**:1, 52–56 (2002).
- 44 Musil, S.; Kratzer, J.; Vobecký, M.; Benada, O.; Matoušek, T.: Silver chemical vapor generation for atomic absorption spectrometry: minimization of transport losses, interferences and application to water analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25**:10, 1618–1626 (2010).

- 
- 45 Matusiewicz, H.; Krawczyk, M.: Determination of silver by chemical vapor generation with in situ trapping flame atomic absorption spectrometry. *Spectroscopy Letters* **45**:7, 487–499 (2012)
- 46 Yuan, Ch.-G.; Liang, P.; Zhang, Y.-Y.: Determination of trace silver in environmental samples by room temperature ionic liquid-based preconcentration and flame atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta* **175**:3–4, 333–339 (2011)
- 47 Araújo, C. S. T; Alves, V. N; Rezende, H. C.; Coelho, N. M. M: Development of a flow system for the determination of low concentrations of silver using *Moringa oleifera* seeds as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal* **96**:1, 82–85 (2010)
- 48 Meloun, M.; Militký, J.: *Statistická analýza experimentálních dat*. Academia, Praha (2004)
- 49 Terminologická komise: Metrologická terminologie v chemii. *Chemické Listy* **94**:7, 439–444 (2000)